

Lunge - Berl

# Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Unter Mitwirkung von

D. Aufhäuser, P. Aulich, W. Bachmann, F. Barnstein, W. Bertelsmann, U. F. Blumer, G. Bonwitt, H. Bucherer, K. Dieterich†, C. v. Eckenbrecher, A. Eibner, F. Frank, M. Gary, E. Gildemeister, L. C. Glaser, E. Graefe, A. Grün, J. Grünwald, H. v. Haasy, E. Haselhoff, A. Havas, W. Herzberg, A. Herzog, E. Heyn†, D. Holde, H. Kast, W. Klapproth, K. B. Lehmann, C. J. Lintner, E. v. Lippmann, F. Lohse, H. Ludwig, H. Mallison, E. Marckwald, K. Memmler, J. Messner, G. Meyerheim, W. Moldenhauer, J. Paessler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, E. Ristenpart, A. Schlesinger, K. G. Schwalbe, L. Springer, F. Stadlmayr, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler, A. Zschimmer

herausgegeben von

**Ing. - Chem. Dr. Ernst Berl**

Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie  
an der Technischen Hochschule zu Darmstadt

**Dritter Band**

Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage

Mit 235 in den Text gedruckten Figuren



**Berlin**

Verlag von Julius Springer

1923

ISBN-13: 978-3-642-88984-4 e-ISBN-13: 978-3-642-90839-2  
DOI: 10.1007/978-3-642-90839-2

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung  
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1923 by Julius Springer, Berlin.  
Softcover reprint of the hardcover 7th edition 1923

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Gasfabrikation, Ammoniak.</b> Von Dr. Otto Pfeiffer, Direktor der städt. Gas- u. Wasserwerke, Magdeburg . . . . .	1
Allgemeines über die in Gasanstalten vorkommenden Untersuchungen I.	
<b>A. Ofenbetrieb</b> . . . . .	4
a) Fester Brennstoff 4. Dulong'sche Formel zur Heizwertberechnung 4. Calorimeter 4. Heizwertbestimmung von Koks 5. b) Generatorgase, Entnahme der Gasproben 5. Kohlenoxyd- und Wasserstoffbestimmung durch fraktionierte Verbrennung 5. c) Verbrennung im Retortenofen 6. Neutrale Verbrennungszone 7. Untersuchung von Schornsteingasen mit dem Apparat von Orsat 7. Bestimmung der neutralen Verbrennungszone nach Pfeiffer 7. Verfahren von Rygard 8. d) Temperaturmessungen 8. Pyrometer von Le Chatelier und von Wanner 9. e) Zugmessung 10. f) Unterfeuerung (Brennstoffverbrauch) 10. g) Wärmeverlust durch Abgase 10.	
<b>B. Vergasungsstoffe.</b> . . . . .	11
I. Gaskohle. a) Chemische Bewertung 11. Wasserbestimmung 11. Elementaranalyse 12. Beziehungen der Kohlen zur Analyse, Ausgiebigkeit bei der Destillation und Eigenschaft des erzielten Gases 12. Laufende Kohlenprüfung 13. 1. Verkokungsprobe 13. 2. Asche 13. 3. Schwefel 14. Teilanalyse („Immediatanalyse“) 16. b) Gasausbeute, Versuchsgasanstalten 16. Wertzahl u. Heizwertzahl 18. c) Heizwertzahl der flüchtigen Bestandteile 18. Apparat von Mezger und Müller zur Röhrenvergasung von Kohle 19.	
II. Gasöl für Ölgas und Leuchtwassergas 21. a) Vergasungsversuch 21. Effektzahl 22. b) Heizwert und Wasserstoffgehalt 22. c) Paraffine 23. d) Kreosot 23. Von Krey angegebene Methode des sächsisch-thüringischen Mineralöl-Vereins zur Bestimmung von Kreosot 23. e) Schwefel 23. f) Destillationsprobe 24. g) Flammpunkt, Brennpunkt 24. h) Spez. Gewicht 24.	
III. Carburieröl für kalte Aufbesserung 24. a) Rohbenzol 24. b) Olefinhaltige Carburieröle (Gasolin, Carburin u. a.) 24. Bromprobe zur Bestimmung der Olefine 25.	
<b>C. Gasanalyse</b> . . . . .	25
I. Allgemeines über volumetrische Gasanalyse 25. Zusammensetzung der Gasarten 26. Entnahme und Versand von Gasproben 26. Überführung des Gases aus der Probeflasche nach der Bürette 27.	
II. Bestimmung der Gase durch Absorption 28. Gaspipette nach Pfeiffer 28. Absorptionsmittel für a) Kohlendioxyd 29. b) gesamte schwere Kohlenwasserstoffe (Äthylen und Benzol nebst Homologen C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ) 29. c) Dampfförmige schwere Kohlenwasserstoffe (Benzol usw.) 29. d) Gasförmige schwere Kohlenwasserstoffe (Äthylen und Homologe) 30. e) Kohlenoxyd 31. f) Sauerstoff 32. Phosphorpipette nach Pfeiffer 33. g) Wasserstoff 33.	
III. Bestimmung der Gase durch Verbrennung. a) Volumenveränderungen bei der Verbrennung, Verbrennungskohlendioxyd 35. Wasserstoff neben Kohlenoxyd 36. Wasserstoff, Kohlenoxyd,	

- Methan 36. Äthan neben Methan 37. b) Methoden der Verbrennung. 1. Explosion 38. Explosionspipette nach Pfeiffer 38. 2. Fraktionierte Verbrennung mittels Palladium 39. 3. Verbrennung des Methans über Platin 41. Platincapillare nach Drehschmidt 41. 4. Verbrennung mit Kupferoxyd 42.
- IV. Gang der Untersuchung nach volumetrischen Verfahren 44. Sperrflüssigkeit 45. Druck- und Temperaturverhältnisse 45. Kompensation des Druckes und der Temperatur 46. a) Gang der Untersuchung mittels der Buntebürette 46. Kohlendioxydbestimmung 49. Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe 49, von Sauerstoff 50, von Kohlenoxyd 50, von Wasserstoff 50, von Methan 52. b) Methode von Drehschmidt 54. Pettersonsche Kompensationsvorrichtung 54. c) Jägersche Methode 56. d) Methode von Pfeiffer 59. Leuchtgasbürette 60. Untersuchung von Ölgas und Leuchtwassergas 64. Abgekürzte Stickstoffbestimmung 64.
- V. Kondensationsgasanalyse 65. Analysenresultat von Pariser Leuchtgas 65. Analyse von Erdgas nach dem Kondensationsverfahren 65.
- VI. Besondere Bestimmungsmethoden für einzelne Bestandteile in Straßengas und Rohgas 66. Einheitliche Druck- und Temperaturverhältnisse 66. Normalvolum und technisches Gasvolum 67. a) Methan 67. Qualitativer Nachweis 67. Gewichtsanalytische Bestimmung 68. Untersuchung von Grubengas mit dem Interferometer 68. b) Äthylen 68. Bestimmungsmethode nach Haber und Oechelhäuser 68. Verfahren von Fritzsche 69. c) Benzoldampf 69. 1. Berechnung mit Hilfe des spez. Gewichtes 69. 2. Bestimmung nach der Kohlemethode von Berl 71. 3. Bestimmung durch Ausfrieren 71. 4. Bestimmung als Dinitrobenzol 73. Vereinfachte Dinitrobenzolmethode von O. Pfeiffer 75. 5. Paraffinölmethode 77. d) Acetylen 78. Colorimetrischer Nachweis 78. Gewichtsanalytische Bestimmung 78. e) Kohlenoxyd 78. f) Kohlendioxyd 79. 1. Titrimetrische Bestimmung im Straßengas 79. 2. Volumetrische Bestimmung nach Rüdorff 80. g) Sauerstoff 82. 1. Colorimetrische Bestimmung durch Pyrogallol 83. 2. Jodometrische Bestimmung 85. h) Schwefelwasserstoff 86. 1. Gewichtsanalytische Bestimmung mittels Kupfervitriolbimsstein 86. 2. Titrimetrische Bestimmung 87. i) Organische Schwefelverbindungen 88. 1. Qualitativer Nachweis 88. 2. Schwefelkohlenstoff 88. 3. Kohlenoxysulfid 89. k) Gesamtschwefel im Straßengas 89. 1. Bestimmung des Gesamtschwefels nach Drehschmidt 90. 2. Titrimetrische Bestimmung 92. l) Ammoniak 93. 1. Bestimmung mit Hilfe des Gasmessers 95. 2. Für die Fabrikpraxis bequeme Apparate 96. m) Cyan 97. Nachweis 98. Quantitative Bestimmung des gesamten Cyans 99. Getrennte Bestimmung von Cyan neben Cyanwasserstoff 99. n) Naphthalin 100. Bestimmung im Straßengas nach Colman und Smith 100, im Rohgas 101. o) Teerdampf 103. Qualitativer Nachweis 103. 1. Auswaschung mit Alkohol 104. 2. Filtration durch Watte 105. Teerbestimmung nach Feld 105.
- D. Spezifisches Gewicht des Gases . . . . . 106**
- a) Berechnung des spez. Gewichtes aus der Analyse 107. Ermittlung des spez. Gewichtes der gesamten schweren Kohlenwasserstoffe 107. b) Bestimmung durch Wägung 108. Luxsche Gaswaage 108. c) Ausströmungsverfahren 110. Schillings Apparat 110. Apparat von Hofsäß 112. d) Selbsttätig aufzeichnender Gasdichteschreiber 112.

	Seite
<b>E. Heizwert des Gases</b> . . . . .	113
a) Junkers Gascalorimeter 113. Oberer und unterer Heizwert 115. Korrektions- tafel zur Umrechnung des Heizwertes von Gas bei $b$ mm Barometerstand und $t^{\circ}$ C auf technisches Volumen und Normalvolumen 116. Andere Apparate zur Heizwertbestimmung 119.	
b) Explosionscalorimeter 119. Union-Gascalorimeter 119. Heizwertbestimmung von armen Gasen 121.	
c) Die Berechnung des Heizwertes aus der Analyse 122.	
<b>F. Lichtmessung (Photometrie)</b> . . . . .	123
a) Lichtstärke 123. Carcel-Lampe, englische Walratkerze, deutsche Normkerze, Amylacetatlampe 123. Optischer Flammenmesser von Krüß 124. Beziehungen zwischen Hefnerkerze, engl. Walratkerze, deutscher Normkerze und Carcel 124.	
b) Photometerkopf 124. Rumfords Photometer 124. — Photometer nach Bunsen 125. Photometerkopf nach Lummer und Brodhuhn 126. Kontrastphotometer von Bechstein 126. Flimmerphotometer 126.	
c) Photometerbank 127.	
d) Allgemeine Versuchsbedingung 128. Versuchsgasmesser und Gasdruckregler 128. Augenblicksgasmesser (Compteur de poche) von Giroud 129.	
e) Leuchtkraft von Gasglühlicht 129.	
f) Leuchtkraft von Starklicht und Preßgaslicht 130.	
g) Messung unter verschiedenem Winkel 130. Winkelphotometer nach Drehschmidt 130. Mittlere räumliche (sphärische) und mittlere halbräumliche Lichtstärke 131.	
h) Beleuchtungsstärke 131. Einheit 1 Lux 132. Webersches Photometer, Straßenphotometer von Krüß 132. Universalphotometer nach Bloch 134.	
<b>G. Gasglühlicht (Glühstrümpfe)</b> . . . . .	134
a) Thoriumnitrat 134. Bestimmung von Thoriumoxyd 134, von Schwefelsäure 134. Colorimetrische Bestimmung von Eisen 135. Nachweis von Cer 135. Erkennung von Didym, Lanthan, Yttrium, Zirkon und Alkalien 135.	
b) Fertige Glühkörper 136. Bestimmung der Gesamtmenge der Leuchterden (Thor und Cer) 136. Leuchtkraft, Formbeständigkeit, Festigkeit 136.	
c) Glühkörperasche 137.	
<b>H. Gasreinigung</b> . . . . .	137
I. Frische Gasreinigungsmasse . . . . .	137
a) Raumgewicht 138. b) Feuchtigkeit 138. c) Schwefelwasserstoffaufnahme 138. 1. Schwefelung der Masse mit Rohgas 138. 2. Schwefelung mit reinem Schwefelwasserstoffgas 139. d) Eisenoxyd und -oxydul 140.	
II. Gebrauchte Gasreinigungsmasse . . . . .	141
a) Probenahme 141. b) Feuchtigkeit 142. c) Schwefel 142. 1) Auszug im Soxhlet-Apparat 142. 2. Reinigung des Schwefels 143. 3. Verbrennungsmethode 143. d) Cyan 144. 1. Methode von Knublauch 144. 2. Methode von Feld 146. 3. Methode von Drehschmidt 148. Andere Bestimmungsmethoden des Cyans 149. e) Ammoniak 149. f) Rhodan 149. 1. Destillationsmethode nach Feld 149. 2. Destillationsmethode von O. Pfeiffer 151. 3. Fällungsmethode 151. 4. Colorimetrische Bestimmung 151.	
III. Cyanschlämm . . . . .	151
1. Spez. Gewicht 152. 2. Gesamtes Cyan 152. 3. Wasserlösliches Ferrocyan 152. 4. Gesamtammoniak 152. 5. Wasserlösliches Ammoniak 152. b) Flüchtiges Ammoniak 152.	

	Seite
<b>I. Naphthalinwaschung</b> . . . . .	153
I. Waschöl . . . . .	153
a) Destillationsprobe 153. b) Absorptionsfähigkeit gegen Naphthalin 153. c) Einfluß auf die Leuchtkraft des Gases 154.	
II. Gebrauchtes Waschöl . . . . .	154
<b>K. Benzolwaschöl</b> . . . . .	155
<b>L. Teer</b> . . . . .	156
a) Spez. Gewicht 156. b) Wassergehalt 156. 1. Bestimmung durch Destillation mit Xylol 156. 2. Destillation nach G. Beck 157. c) Freier Kohlenstoff 157. d) Naphthalin 158. e) Heizwert 158.	
<b>M. Gaswasser</b> . . . . .	158
a) Dichte 159. Grädigkeit 159. b) Schwach gebundenes und freies Ammoniak 160. c) Gesamtammoniak 161. 1. Destillationsprobe 161. Bestimmung durch Einleiten der Ammoniakdämpfe in Borsäurelösung nach Winkler 162. Formaldehydmethode 163. 2. Knublauchs Ammoniakprober 163. 3. Ermittlung des Gesamtammoniaks nach Lubberger 164. Azotometrische Bestimmung des Ammoniaks 164. d) Vollständige Analyse 164. 1. Gesamtammoniak 165. 2. Schwach gebundenes bzw. freies Ammoniak 165. 3. Kohlendioxyd 165. 4. Chlorwasserstoffsäure 165. 5. Schwefelsäure 166. 6. Sulfid, Sulfit und Thio-sulfat 166. 7. Gesamtschwefel 167. 8. Rhodanwasserstoffsäure 167. a) Fällungsmethode von Linder 167. $\beta$ ) Colorimetrische Bestimmung 167. 9. Ferrocyancyanwasserstoffsäure 168. 10. Cyanwasserstoffsäure 168.	
<b>N. Salmiakgeist, flüssiges Ammoniak</b> . . . . .	168
I. Auf die Fabrikation Bezügliches . . . . .	168
a) Wirkungswert des Kalkes 168. $\alpha$ ) Bestimmung des wirksamen Ätzkalkes 169. $\beta$ ) Genauere Bestimmung des Ätzkalkes 169. b) Bemessung des Kalkzusatzes bei der Gaswasserdestillation 170. $\alpha$ ) Berechnung auf Grund der Gaswasseranalyse 170. $\beta$ ) Ermittlung des Kalkzusatzes durch Destillationsprobe 171.	
II. Reiner Salmiakgeist. . . . .	173
a) Dichte, spez. Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° 173. b) Anorganische Verunreinigungen 173. c) Emphyreumatische Bestandteile 174. Quantitative Bestimmung von Pyridin 174. d) Organische Stoffe, außer Pyridin 175.	
III. Ammoniak, flüssiges . . . . .	175
<b>O. Ammonsalze</b> . . . . .	176
a) Ammonsulfat 176. Spez. Gewicht von Ammonsulfatlösungen 177. Azotometrische Ammoniakbestimmung nach Knop 177. b) Chlorammon 178. c) Ammoncarbonat 179. d) Ammonnitrat 180. e) Rhodanammon 181.	
<b>Die Industrie des Steinkohlenteers.</b> Von Heinrich Mallison, Prokurist der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Berlin . . . . .	183
<b>A. Das Rohmaterial</b> . . . . .	183
I. Allgemeine Eigenschaften und Zusammensetzung der Teere . . . . .	183
Viscosität 183. Spez. Gewicht 184. Elementare Zusammensetzung 184. Freier Kohlenstoff 185.	
II. Kennzeichnung der verschiedenen Teersorten. . . . .	186
a) Gasanstaltsteer 186. b) Kokereiteer 187. c) Hochofenteer 188. d) Wassergas- und Ölgasteer 118. e) Urteer, „Tiefemperaturteer“ 190. Mondgasteer 191.	

	Seite
III. Untersuchung der Rohteere . . . . .	193
a) Probenahme 194. b) Bestimmung des spez. Gewichtes 195.	
c) Bestimmung des freien Kohlenstoffs 196. d) Bestimmung	
des Wassergehaltes 198. Marcussons Verfahren 200. e) Pro-	
bedestillation und Analyse 202. Bestimmung des Naphthalin-	
gehaltes 203. Bestimmung des Anthracengehaltes 204. Schwefel-	
bestimmung 204. Harzartige Stoffe in Steinkohlenteer 205.	
f) Untersuchung des Steinkohlenurteers 205. Nachweis des	
Fehlens von Naphthalin 205. Bestimmung des Gehaltes an	
viscosen Ölen 206.	
<b>B. Die Zwischenerzeugnisse . . . . .</b>	<b>207</b>
I. Leichtöl . . . . .	208
Eigenschaften und Zusammensetzung 208. Untersuchung 209.	
Spez. Gewicht, Bestimmung der Siedegrenzen und Bestimmung	
der sauren Öle (Phenole) und Basen (Pyridine) 209. Unter-	
suchung auf das Ausbringen an gereinigten Fertigerzeugnissen,	
Bromtitrationsmethode 210. Waschmethode 211. Verarbeitung	
212. Tabelle von Kraemer und Spilker über die Eigenschaf-	
ten von Leicht- und Schwerbenzol und die Rohbenzole I—IV	
212.	
II. Mittelöl . . . . .	213
Eigenschaften 213. Zusammensetzung 214. Untersuchung 214.	
Verarbeitung 215.	
III. Carbolöl . . . . .	215
Eigenschaften, Bestandteile und Untersuchung 215. Unter-	
suchung der Phenole 215. Bestimmung des Erstarrungspunkts	
von Phenolen 216. Verarbeitung 217.	
IV. Schweröl . . . . .	217
Eigenschaften, Bestandteile und Untersuchung 217.	
V. Naphthalinöl . . . . .	218
Eigenschaften, Untersuchung und Verarbeitung 218.	
VI. Anthracenöl . . . . .	218
Eigenschaften 218. Bestandteile, Untersuchung und Verarbeitung	
219. Viscosimeter nach Mallison 219.	
VII. Pech . . . . .	220
Eigenschaften 220. Weichpech, mittelhartes Pech (Brikettpech),	
Hartpech 220. Zusammensetzung 221. Bestandteile 221.	
Untersuchung 222.	
<b>C. Die Fertigerzeugnisse . . . . .</b>	<b>222</b>
I. Handelsbenzole . . . . .	222
Spez. Gewichte und Siedegrenzen 223. „Reines Benzol“, „Benzol	
für Blau“ 223. Toluol 223. Eigenschaften der Typen für die	
verschiedenen Handelsbenzole 224. Die drei isomeren Xylole	
225. Zusammensetzung der Handelsbenzole 225. Siedegrenzen	
226. a) Bestimmung des spez. Gewichtes 227. b) Bestimmung	
der Siedegrenzen 227. c) Bestimmung des Mischungsverhält-	
nisses der Benzolkohlenwasserstoffe 229. Trennung der drei	
Xylole 231. Trennung des Äthylbenzols vom Orthoxylol 231.	
Bestimmung des Paraxylols 231. Trennung der isomeren	
Trimethylbenzole 232. d) Nachweis und Bestimmung von Ver-	
unreinigungen 232. 1. Schwefelkohlenstoff 232. Phenylhydra-	
zinprobe 232. Xanthogenatmethode 233. Schwefelbestimmung	
ohne Rücksicht auf die Bindungsform des Schwefels 233.	
2. Thiophen, Nachweis 234. Bestimmung 235. 3. Paraffinkoh-	
lenwasserstoffe 237. 4. Ungesättigte und verharzbare Bestand-	
teile, a) Schwefelsäureprobe 238. β) Bromtitration, Bromzahl	
239. e) Unterscheidung der Benzole von den Benzinen des Erd-	
öls, Braunkohlen- und Schieferteers usw. 239. Dracorubinprobe	

	Seite
240. Bestimmung von Benzol, Petroleum und Petroldestillaten in Terpentinöl 241. Nachweis geringer Mengen von Toluol in Reinbenzol 241. f) Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit 241.	
II. Cumaronharz . . . . .	242
Verwendung 242. Untersuchung 242. 1. Bestimmung der Farbe 244. 2. Bestimmung der Härte und Konsistenz 244. 3. Wasserdampfdestillation 245. 4. Bestimmung des Gehalts an Phenolnatron 246. 5. Nachweis von Beimengungen 247. 6. Unterscheidung des Cumaronharzes von Pech usw. 248.	
III. Naphthalin . . . . .	248
Rohnaphthalin 249. Warmpreßgut und Motorennaphthalin 249. Reinnaphthalin 250. Bestimmung des Erstarrungspunktes nach Shukoff 250. Schwefelsäurereaktion 250. Prüfung auf Farbbeständigkeit 250. Nachweis von Phenolen und Chinolinbasen 251. Nachweis und Bestimmung des Naphthalins 251. Bestimmung im Teer nach White und Ball 251. Bestimmung mit Pikrinsäure nach Küster 251. Bestimmung in Teeröl nach Knublauch 251.	
IV. Anthracen . . . . .	252
Eigenschaften 252. Anthracenbestimmung nach der von Luck angegebenen, im Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. ausgearbeiteten Methode 253. Erkennung u. Bestimmung der Verunreinigungen 255. Methylanthracen, Phenanthren 255. Carbazol 256. Phenyl-naphthylcarbazol 257. Bestimmung von Paraffin nach Allen 258. Identifizierung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers 259.	
V. Phenol, Kresole und Handelscarbolsäure . . . . .	259
Phenolgehalt verschiedener Steinkohlenteere 260. a) Rohphenol, sog. englische Carbolsäure 260. b) Krystallphenol (Acidum carbolicum D.A.B. V. 260. Verflüssigte Carbolsäure (Acidum carbolicum liquefactum D.A.B. V. c) 100 proz., flüssige, rohe Carbolsäure, dunkel 260. d) 100 proz. flüssige Carbolsäure, hell (Cresolum crudum D.A.B. IV) 260. e) Reinkresol „Tri-kresol Schering“ 261. f) Metakresol techn. (Cresolum crudum D.A.B. V) 261. g) Xylenol 261. h) Rohe Handelscarbolsäure 261. Kreolincarbolsäure 262.	
Reaktionen der Phenole 262. 1. Tribromphenolreaktion 262. 2. Mercuronitratreaktion 262. 3. Die Ammon-Chlor- oder Ammon-Bromreaktion 263. 4. Ferrisalzreaktion 264. Unterscheidung von Phenolkresolen 264. Unterscheidung des Metakresols von der Ortho- und Paraverbindung 264.	
Untersuchung der Rohprodukte 264, des Rohphenols 265, der rohen Handelscarbolsäure 265. Bestimmung der Phenole 265. Naphthalinbestimmung 266. Phenolbestimmung mit Natriumamid nach Schryver 266.	
Untersuchung der Reinprodukte 267. Bestimmung des Erstarrungspunktes 267. Klarlöslichkeit in Natronlauge und Wasser, Farbe und Geruch 267. Bestimmung des Wassergehaltes 268. Unterscheidung von verflüssigter reiner Carbolsäure und „flüssiger Carbolsäure“ 268. Bestimmung des Phenols als Tribromphenol nach Koppeschaar 268. Modifikation der Methode von Seubert-Beckurts 269. Methode von Messinger und Vortmann 269. Analyse von reinen Kresolgemischen nach Ditz und Cedivoda 270. Bestimmung von Phenol in Gemischen von Kresolen nach Fox und Barker 271. Erstarrungspunkte von Phenol-Kresolgemischen nach Raschig 272. Untersuchung von Cresolum crudum D.A.B. IV	

	Seite
272. von Cresolum crudum D.A.B. V 273. Bestimmung von Meta-Kresol nach Raschig 273. Die französische Methode 274. Bestimmung der drei isomeren Kresole nebeneinander 275. Bestimmung von o-Kresol neben Phenol 275. Erstarrungspunkte von Phenol-o-Kresolgemischen 276.	
VI. Pyridin- und Chinolinbasen . . . . .	276
Reinpyridin, Pyridin Alter Test, Pyridin Neuer Test, hochsiedende Pyridinbasen, Chinolin techn. 276. Vorschriften der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein für Pyridin Neuer Test zur Vergällung 277. Prüfungsvorschriften für Pyridin Alter Test 278. Nachweis von Pyridinbasen in einem damit vergälltem Alkohol 279. Quantitative Bestimmung der Basen 279. Pyridinbestimmung in Gegenwart von Ammoniak 279. Quantitative Bestimmung der Pyridinbasen in Ammoniakwasser 280.	
VII. Schwere Teeröle . . . . .	280
Imprägnieröl (Kreosotöl) 280. Anforderungen auf Grund der Vereinbarung mit dem Deutschen Eisenbahn-Zentralamt 280. Bestimmung des spez. Gewichtes, Destillationsprobe 281. Bestimmung der sauren Öle, Prüfung auf feste Stoffe und Klarpunktsbestimmung 282.	
Heizöl 282. Gestrecktes Heizöl 283. Spez. Gewicht, Siedeanalyse, Flammpunkt, Wassergehalt 283. Salzfreiheit, Heizwert, Kohlenstoffgehalt und Pechgehalt 284.	
Treiböl 284. In Xylol unlösliche Bestandteile, Aschegehalt 284. Wassergehalt, Verkokungsrückstand, Siedeanalyse, Flammpunkt 285. Dieselmotorenöl 285.	
Naphthalin- und Benzolwaschöl 285. Röpertöl 285.	
a) Naphthalinwaschöl ohne Benzol 285. b) Naphthalinwaschöl mit 4% Benzol 286. Benzolwaschöl 286. Solvaöl 286.	
Carbolineum 286. „Grünöl“ 286. Avenarin 286. Verhalten der im Handel vorkommenden Carbolineumsorten 286. Untersuchung 287.	
VIII. Teerfettöl . . . . .	287
IX. Präparierter Teer . . . . .	288
Spez. Gewicht, Wassergehalt, Viscosität, Langes Teerprüfer 289. Penetrometer 291. Feststellung des Pechgehaltes und der Qualität der flüchtigen Bestandteile nach Weißgerber 291. Teerfirnis 291.	
X. Pech . . . . .	292
Pech für die Brikettindustrie, Vorschriften für die Qualität 292. Bestimmung des sog. freien Kohlenstoffs 292. Verkokungsprobe 293. Bestimmung des Erweichungs- bzw. Schmelzpunktes 293. Bestimmung der Zähigkeit und Duktilität, Penetrometer und Duktilometer 295. Bestimmung des sog. Brechpunktes 295. Verarbeitungsprobe 295. Verdampfungsprobe 295. Unterscheidung von Steinkohlenteerpechen verschiedener Herkunft 295. Unterscheidung des Steinkohlenteerpechs von Asphalt und anderen Pechsorten 296. Vergleich verschiedener Pechsorten nach Graefe 296. Unterscheidung der Pecher von Erdölrückständen 297. Diazobenzolchloridreaktion 297. Nachweis von Naturasphalt und Erdölpech im Steinkohlenteerpech 298. Bestimmung des Bitumengehaltes nach Prettnner 298.	
<b>Braunkohlenteerindustrie.</b> Von Prof. Dr. Ed. Graefe, Dresden . . . . .	300
<b>Untersuchung der Kohle auf Teergehalt</b> . . . . .	300
Probenahme 300. Schwelretorte 301. Grudekoks und Schwelwasser 302. Aluminiumschwelapparat von Fr. Fischer 302. Beschaffenheit des Teers	

	Seite
und Grudekoks 303. Rotierende Schweltrommel nach Fr. Fischer 303. Heizwert der Kohle 304. Stickstoff- und Aschegehalt, Schmelztemperatur der Asche 304.	
<b>Untersuchung der Kohle auf Montanwachsgehalt . . . . .</b>	<b>304</b>
Extraktionsapparat nach Graefe 304.	
<b>Untersuchung des Teers . . . . .</b>	<b>305</b>
Prüfung auf Wassergehalt 305. Bestimmung des Schmutzes und Kohlenstaubes im Teer 306. Spez. Gewicht 306. Erstarrungspunkt 306. Destillation und Prüfung der Destillationsprodukte 307. Kreosotbestimmung 307. Prüfung der Paraffinmasse 308. Analysenresultate einiger Schwelteere 309. Prüfung des Schwelgases 309. Zusammensetzung einiger mittlerer Schwelgase 310.	
Prüfung der Fabrikationsprodukte 310. Erstarrungspunkt von Braunkohlenteerölen 310. Flamm- und Brennpunkt 311. Heizwert 311. Spez. Wärme 311. Jodzahl 312. Schwefelbestimmung 312. Leuchtkraft 312. Vergasungswert 312.	
Besondere Untersuchung an Braunkohlenteerölen 313. Prüfung ob Erdöl, Braunkohlenteeröl oder Steinkohlenteeröl vorliegt 313. Prüfung, ob ein Braunkohlenteeröl chemisch behandelt war 313. Asphaltgehalt 313. Untersuchung des Asphaltes selbst 314.	
Unterscheidung von Braunkohlenschwelteer von Braunkohlentief-temperaturteer (Urteer) und von Steinkohlenteer und Steinkohlenurteer 315.	
Prüfung des Paraffins 316. Unterscheidung, ob Petrolparaffin vorliegt oder solches, welches einem Schwelteer entstammt 317. Jodzahl 317. Von Marcusson und Meyerheim modifiziertes Verfahren zur Bestimmung der Jodzahl 317. Bestimmung des Schmelzpunktes 317. Methode von Shukoff 317. Methode mit dem rotierenden Thermometer 318. Farbe, Geruchlosigkeit, Transparenz und Ölgehalt von Paraffinen 319. Lichtbeständigkeit 319. Stabilität in der Wärme 319. Die Biegeprobe 319. Prüfung von Paraffingemischen 320. Stearin zum Härten von Paraffin 320. Bestimmung des Stearins in Stearin-Paraffingemischen 320. Nachweis von $\beta$ -Naphthol 321. Prüfung der Kerzen auf Lichtstärke und Brennen 321. Prüfung des Dochtes 322.	
Montanwachs 322. Prüfung auf Unlösliches 323. Asche 323. Schmelzpunkt, Säure- und Esterzahl 323. Harzgehalt 324. Analysenresultate von Montanwachssorten 325.	
<b>Mineralöle (Erdöl, Benzin, Leuchtöl, Gas-, Heiz-, Treiböle usw., Paraffin, Asphalt u. dgl.). Von Prof. Dr. D. Holde, gemeinschaftlich mit Dr. G. Meyerheim . . . . .</b>	<b>326</b>
Abkürzungen chemisch- und physikalisch-technischer Ausdrücke . . . . .	326
<b>Erdöl und aus diesem gewonnene Produkte: Benzin, Leuchtöl, Gas-, Heiz-, Treiböl, Paraffin, Asphalt u. dgl. . . . .</b>	<b>327</b>
<b>A. Erdöl . . . . .</b>	<b>327</b>
Haupttypen 327. Chemische Zusammensetzung 328. Erdölanalysen 329. Methoden zur Kennzeichnung bzw. Abscheidung bestimmt charakterisierter Stoffgruppen aus Erdölen 329. Spezifisches Gewicht 330. Normal-Ölaräometer 330. Aräometer für kleine Ölmengen 331. Pyknometer 331. Alkoholschwimmethode 333. Bestimmung bei hoher Temperatur 333. Sprengelsches Pyknometer 333. Westphal-Mohrsche Wage 333. Pyknometer von Gintl 334. Bestimmung bei harten Stoffen von $d > 1$ 334. Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ) 334. Bestimmung durch spez. Gewichtsbestimmung 335. Volumetrisch mit Dilatometer nach Holde 335. Spez. Wärme 337. a) Bestimmung nach Graefe 337. b) Elektrische Methode 337. „Verdampfungswärme	

von Erdölfraktionen 338. „Totale Verdampfungswärme“ 338. a) Bestimmung nach v. Syniewski 338. b) Bestimmung nach Graefe 339. Bestimmung des Wassergehaltes 340. 1. Nach Marcusson 341. 2. Abscheiden des Wassers unter Benutzung von Zentrifugen 341. Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen und Salze 341. Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl usw. 342. a) Zur Ermittlung der Verarbeitungsfähigkeit 342. Destillationsapparatur nach F. Frank 342. Vakuum-Wechselvorlage nach W. Kohen 343. Raffinationsvorrichtung von Holde 343. Raffinationsvorrichtung nach F. Frank 344. b) Für zoll- und handelstechnische Zwecke 344. 1. Ununterbrochene Destillation in der von Ubbelohde und Holde modifizierten Form der Englerschen Anordnung 344. Englerkolben 345. Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden 346. 2. Der in Deutschland für zolltechnische Prüfungen vorgeschriebene Apparat 347. 3. Verfahren von Allen und Jacobs 348. Entflammbarkeit 349. Asphaltgehalt 349. „Normalbenzin“ 350. Qualitativer Nachweis 350. Quantitative Bestimmung: 1. in Benzin unlöslicher Asphalt (Hartasphalt) 350. Schleudergläschen von Tausz 351. 2. In Alkoholäther (1 : 2) unlöslicher Asphalt (Weichasphalt) 351. Paraffingehalt a) für zollamtliche Zwecke 352. b) Bestimmung nach Scheller zur Ermittlung des wahren Paraffingehaltes 353. c) Methode von Schwarz und v. Huber 354. Aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe 355. a) Formolitreaktion (Methode von Nastjukoff) „Formolitzahl“ 355. Marcussons Arbeitsweise für Mineralschmieröle 355. b) Nach Valenta 356. c) Nach Holde 356. d) Trennung der aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe mittels flüssigen Schwefeldioxyds (Edeleanu-Verfahren) 356. e) Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe nach W. Heß 358. f) Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mittels Quecksilberacetat 358. Schwefelgehalt 359. 1. Bestimmung des Schwefels nach Engler-Heußler 360. 2. Nach Rothe 360. 3. Schwefelbestimmung mit der Mahlerschen Calorimeterbombe 360.

**B. Benzin . . . . . 361**

Spez. Gewicht 362. Verdampfungsprobe 362. Fraktionierte Destillation 362. Handelsübliche Probe 363. Destillation für zollamtliche Zwecke 362. Entflammbarkeit 363. Abelscher Petroleumprober 363. Flammpunkte von Benzinsorten und einigen anderen Flüssigkeiten 364. Dampfdruck 365. Explosionsgefahr 365. 1. Explosionsbereich für verschiedene Gasluftmischungen 366. Beziehungen zwischen Siedegrenzen, Dampfdruck, Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit und Explosionsgrenzen 366. 2. Prüfung der Explosivität gegebener Benzin-Luft-Mischungen 367. Verbrennungswärme 367. Elektrische Erregbarkeit (Brandgefahr) und Leitfähigkeit 367. Zusätze, um Benzin elektrisch leitend zu machen 368. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit 368. Dolezalek-Holdes Durchströmungsapparat zur Aufladung von Benzin usw. 369. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe 369. Nachweis von Terpinolöl oder Kienöl 370. Raffinationsgrad 370. Löslichkeit in Alkohol und Anilin 371. Prüfung auf Schwefelkohlenstoff 371. Normalbenzin 371. Lackbenzin und Terpininersatzmittel 372. Untersuchung des Terpinolöls 372. Bromzahl von Terpinolöl 372. Quantitative Bestimmung von Benzin in Terpinolölersatzmitteln 373. Bestimmung des wahren Benzingehaltes von Terpinolöl-Benzinmischungen in dem Apparat von Marcusson und Winterfeld 373. Nachweis von Benzol und Homologen 375, von Tetralin und Decalin 375. Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff 375, von Harzessenz 375, von Harzöl 375. Unterscheidung von sog. Lackbenzin (Terpinolölersatz) und Leuchtpetroleum 375.

	Seite
<b>C. Leuchtpetroleum</b> . . . . .	376
Äußere Erscheinungen 376. Farbmesser, Colorimeter nach Stammer 377, nach Wilson 377. Verschiedene andere Colorimeter 379. Spez. Gewicht 379. Zähflüssigkeit 379. Petroleumviscosimeter von Ubbelohde 379. Erstarrungspunkt 380. Flammpunkt 380. Der Abelsche Petroleumprober 380. Tabelle zur Umrechnung des bei einem beliebigen Barometerstand gefundenen Entflammungspunktes auf den bei normalem Barometerstand ihm entsprechenden Entflammungspunkt 382. Brennpunkt 384. Fraktionierte Destillation 384. Raffinationsgrad, Schwefelgehalt 385. Bestimmung des Schwefels nach Heusler, Kießling und Engler 385. Nachweis von Solaröl in Leuchtpetroleum 386. Nachweis von Ätherschwefelsäuren 387. Säuerungsprobe 387. Säurebestimmung 387. Gegenwart naphthensaurer und sulfosaurer Salze 387. Ermittlung des Aschengehaltes 388. Das sog. Brechen des Petroleums 388. Gehalt an Carbüren 388. Löslichkeit in Alkohol 388. Brennprobe und Leuchtwertbestimmung 388. Internationale Lichteinheit 390. Heizwert 391. Unterscheidung von Petroleumsorten nach ihrer Herkunft 391. Salpetersäureprobe nach Arragon 392.	
<b>D. Putzöle aus Rohpetroleum</b> . . . . .	392
Kreosotbestimmung. a) Differenzmethode 393. b) Gravimetrische Methode 393. Lieferungsbedingungen der preußischen Staatsbahnen 394.	
<b>E. Gasöle aus Rohpetroleum</b> . . . . .	394
Bewertung nach der Effektzahl 395. Apparat von Wernecke zur Bestimmung des Vergasungswertes von Gasölen 395. Apparat von Ubbelohde und Philippide 396.	
<b>F. Treiböle</b> . . . . .	398
Anforderungen an Dieselmotoröle 398. Bestimmung des Xylolunlöslichen 399. Verkokungsrückstand 399. Siedeanalyse und Salzgehalt 399.	
<b>G. Heizöle (Masut, Astatki)</b> . . . . .	399
Vom Bergbauamt der Vereinigten Staaten an Heizöle gestellte Anforderungen 400.	
<b>H. Transformatorenöle</b> . . . . .	400
Prüfung auf Neigung zur Schlamm- und Schmutzbildung 401. Die elektrische Prüfung auf Brauchbarkeit als Isolationsmaterial 402. Schalteröle 402. Technische Bedingungen der Vereinigung der Elektrizitätswerke für die Lieferung von Transformatoren- und Schalterölen 402. Prüfung auf freies Alkali 403, auf Schwefel 403. Verteerungsprobe A 403. Abgekürztes Verfahren B 404. Bänderprüfung 404.	
<b>I. Staubbundene Öle (Fußbodenöle)</b> . . . . .	404
<b>K. Paraffinmassen aus Erdöl</b> . . . . .	405
Äußere Erscheinungen 407. Physikalisch-chemische Kennzahlen 407. Schuppengehalt der Paraffinmassen 407. Reinparaffin- und Paraffin-gehalt der Massen und Schuppen, 1. Fällungsmethoden 407. Butanonverfahren 408. 2. Schwitzverfahren 408. Schwefelgehalt 410.	
<b>L. Vaseline, Vaselineöl, Paraffinöl und Paraffinum liquidum</b> . . . . .	410
Begriffsfeststellung und Gewinnung von Vaseline 410. Eigenschaften und Prüfung des Vaseline 410. Prüfung des Vaseline nach dem Deutschen Arzneibuch, weißes Vaseline 411, gelbes Vaseline 411. Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Vaseline 411. Viscosität 411. Aufnahme-fähigkeit für Sauerstoff. 411. Zollamtliche Unterscheidung von Vaseline, Paraffinöl u. ähnlichen Produkten der Mineralölindustrie 412. Anleitung zur Unterscheidung paraffinhaltiger Mineralölzeugnisse, ausgearbeitet von der Technischen Prüfungsstelle Berlin 413.	

	Seite
<b>M. Teer- und pechartige Destillationsrückstände . . . . .</b>	<b>415</b>
Zerlegung der Asphalte in ihre Bestandteile nach Cl. Richardson 416.	
Spez. Gewicht 416. Schmelzpunkt 416. In den Vereinigten Staaten	
vorgeschriebene Methode zur Bestimmung des Fließpunktes 417.	
Mechanische Prüfungen. Härte 418. 1. Abrahams Konsistenzmesser	
418. 2. Weichheitsmesser (Penetrometer) nach Richardson 418.	
3. Dowsche Penetrationsmaschine 419. Streckbarkeit (Duktilität)	
420. Duktilometer der Barber Asphalt Paving Co. in Maurer	
420. Chemische Prüfungen. Mechanische Beimengungen 421. Paraf-	
fingehalt 422. Nachweis fremder Teere, Peche, Asphalte in Erdölpechen	
422. 1. Erkennung von sog. Fettpechen 422. Säurezahl der Krack-	
destillate verschiedener Peche, Morawskische Reaktion 423. Bestim-	
mung der Verseifungszahl nach Marcusson 423. Unterscheidung	
von Stearin- und Wollpech 424. 2. Nachweis von Holzteerprodukten	
425. Technologisches über Holzteer 425. Annähernde Zusammen-	
setzung der Holzteerarten 425. Nadelholzteer 426. Buchenholzteer	
426. Birkenteer 426. Unterscheidung verschiedener Holzteere durch	
Löslichkeit 427. 3. Nachweis von Steinkohlenteer und Steinkohlen-	
pech 428. Bestimmung der Sulfurierbarkeit von Destillaten der Peche	
428. Anthrachinonprobe 428. Unterscheidung der verschiedenen	
Steinkohlenteerpeche 429. Unterscheidung von Steinkohlenteer und	
Steinkohlenurteer 429. 4. Braunkohlenteerpech 429. Asphaltmastix	
430. 5. Nachweis von Naturasphalt neben Erdölpech 430. Schwefel-	
gehalt 431. Qualitative Unterscheidung von Naturasphalt und seinen	
Surrogaten nach Graefe 431. 6. Untersuchung von Asphaltklebe-	
massen auf Naturasphalt, Erdölpech und Fichtenharz (Kolophonium)	
432. a) Bestimmung des Naturasphalts (oder Erdölpechs) 432. b) Prü-	
fung auf Kolophonium nach Holde und Meister 433. Die Unters-	
uchung von Asphaltpulvern und Asphaltsteinen 434. 1. Bestimmung	
des Bitumengehaltes 434. 2. Art des Bitumens 434. 3. Kohlensaurer	
Kalk 434.	
<b>N. Abfälle der Erdölverarbeitung . . . . .</b>	<b>435</b>
Destillationsabfälle 435. Picenfraktion, Koks, Gase 435. Raffina-	
tionsabfälle 435. Säureharze 435. Unterscheidung von Destillations-	
und Raffinationsgudron 436. Neutrale pechartige Stoffe 436. Abfall-	
säuren 436. Untersuchung einer als Abfallharz deklarierten Abfall-	
säure 437. Abfall-Laugen 437. Naphthensäuren 437. Eigenschaften	
von Naphthensäuren aus russischem Erdöl 438.	
<b>O. Ichthyol . . . . .</b>	<b>438</b>
Eigenschaften des Rohöls 439. Eigenschaften des Ichthyolls 439. Prüfung	
440. Schwefelbestimmung, Laubenheimersche Reaktion 440.	
<b>P. Erdwachs . . . . .</b>	<b>440</b>
Vorkommen 440. Chemischer Charakter, Verarbeitung, Prüfung 441.	
Ausbeute an Ceresin beim Raffinieren 441. Fremde Zusätze und Ver-	
unreinigungen 442. Nachweis von Paraffin 442. Refraktrometrische	
Prüfung 442. Paraffinnachweis nach Holde und Smelkus 443. Öl-	
gehalt, Kolophonium, Erdölrückstände, mineralische Zusätze, Zusätze	
verseifbarer Stoffe 444.	
<b>Untersuchung der Schmiermittel . . . . .</b>	<b>445</b>
Allgemeine Grundsätze für die Beurteilung 444. Verwendungs-	
klassen von Mineralschmierölen 446. Spindelöle 446. Eismaschinen-	
und Kompressoröle 447. Leichte Maschinen-, Transmissions- und Dy-	
namoöle 447. Motorschmieröle für Gaskraftmaschinen 447. Schwere	
Transmissions- und Maschinenöle 447. Eisenbahnwagen- und Loko-	
motivöle 447. Dampfzylinderöle 447. Dampfturbinenöle 448. Voltol	
448. Stauffer- und Tovotefette 448. Wagenfette 448. Eigenschaften	

	Seite
und Verwendung von Zylinderöl I, II und III, Destillat I und II, Raffinat I und II, Maschinenöl I und II, Maschinenfett I und II 449. Kühl-, Gleit- und Härteöl 450. Rostschutzöle 450. Formenöle 450. Spinnöle 450.	
<b>Prüfungen</b> . . . . .	451
Farbe, Geruch, Konsistenz 450. Konsistenzprüfung bei Dampfzylinderölen 452. Kautschukhaltige Öle 452. Fettlackprobe 452. Spez. Gewicht 453. Ausdehnungskoeffizient 453. Zähigkeit (Viscosität) 454. Handelstechnische Bestimmung mittels Viscosimeter 454. Absolute und spezifische Zähigkeit 455. Formel von Ubbelohde zur Umrechnung von Englergraden in absolute Zähigkeit 455. In verschiedenen Ländern benutzte Viscosimeter 455. Capillarviscosimeter 455. 1. Englersches Viscosimeter 455. Englergrade 455. Bestimmung mittels Zehntelgefäß nach Ubbelohde 460. Umrechnung der auf anderen Viscosimetern bestimmten Zähigkeiten auf Englergrade 461. 2. Metallviscosimeter von Holde 461. Bestimmung der Zähigkeit mittels des Capillärzähigkeitsmessers 464. Capillärzähigkeitsmesser Ubbelohde-Holde 465. Viscositätsbestimmung bei sehr zähflüssigen Produkten mit dem Kugelfallapparat von Stange 466. Adhäsionseigenschaften 467. a) Theorie 467. b) Oberflächenspannung 468. 1. Bestimmung des Tropfengewichtes 468. Stalagmometer 468. Oberflächenspannungen verschiedener Stoffe 468. 2. Bügelmethode, früher Procter-Hallsche Methode genannt 469. Alphaneter 469. 3. Capillare Steighöhe 470. Capillärimeter nach v. Dallwitz-Wegener 470. 4. Randwinkel 471. Thetameter nach v. Dallwitz 471. Die mechanische Prüfung auf der Ölprobiermaschine 472. Ölprüfmaschine nach Duffing 473. Erstarrungseigenschaften flüssiger Öle 474. 1. Reagensglasverfahren 475. 2. Bestimmung des Fließvermögens im U-Rohr 476. Kälteprüfer der Eisenbahnverwaltungen 476. Verdampfbarkeit 477. 1. Ältere Bestimmung nach Holde 477. 2. Neuere Verfahren nach Schreiber 479. Apparat von Kammerer zur Bestimmung der mit überhitztem Dampf flüchtigen Ölbestandteile 480. Flammpunkt 480. Pensky-Martens-Apparat 480. Abelscher Prober 482. Offener Tiegel nach Marcusson 482. a) Für Eisenbahnwagenöle (nach den Lieferungsbedingungen der Eisenbahnbehörden) 482. b) Bestimmung des Flammpunktes von Maschinen- und Zylinderölen 483. Unterschiede zwischen Flammpunkten im Pensky-Apparat und im offenen Tiegel 484. Brennpunkt 485. Optische Prüfungen, Optische Drehung 485. Brechungskoeffizient 486.	
<b>Chemische Prüfungen</b> . . . . .	486
Säuregehalt und freies Alkali 486. 1. Qualitativer Nachweis von Mineralsäure 486. 2. Quantitative Bestimmung von Mineralsäure oder freiem Alkali 486. 3. Quantitative Bestimmung der freien organischen Säuren 487. Titration von Carbon- und Naphthensäuren neben Phenolen 489. Unterscheidung der Naphthensäuren von Fettsäuren 489. Gehalt an Harz 489. Nachweis von Kolophonium 490. Verharzungsvermögen und Sauerstoffaufnahme in dünner und dicker Schicht 490. Kiblingsche Verharzungskonstanten 491. Teer- und Kokzahl, Verteerungs- und Verkokungszahl 491. Angriffsvermögen auf Metalle, Zement u. dgl. 492. Prüfung auf Wasser 494. Gehalt an Asche 494. Zusätze von Seife 495. Emulgierprobe 495. Gehalt an fettem Öl 497. a) Qualitativ von Lux 497. b) Quantitativ 1. Titrimetrisch durch Bestimmung der Verseifungszahl 497. 2. Gewichtsanalytisch nach Spitz und Hönig durch Bestimmung des Unverseifbaren 498. a) Bei Abwesenheit von Wachsen 498. $\beta$ ) Bei Gegenwart von Wollfett und flüssigen Wachsen 499. c) Ermittlung der Art des fetten Öles 499. Fremde unverseifbare Öle 500. Harzöle 500. Qualitativer Nachweis von schwerem Mineralöl in Mischung mit Harzöl 501. Quantitative	

	Seite
Bestimmung von Harzöl in Mineralöl 502. Schwere Steinkohlenteeröle 502. Unterscheidung von Steinkohlenteerölen neben Mineralölen 502. Hochsiedende Braunkohlenteeröle 503. Buchenholzteeöl 503. Gelöster Kautschuk 503. Suspensierte Stoffe 505. Asphaltartige Stoffe, Vaseline, Paraffin, Metallseife usw. 505. Graphit 505. Gehalt an Ceresin 506. Raffinationsgrad 506. Gehalt an Leim und anderen wasserlöslichen Stoffen 506. Gebrauchte Schmieröle 507. Rückstandsbildungen 507. Kondenswasser 510.	
<b>B. Konsistente Fette und ähnliche Stoffe</b> . . . . .	511
Wagenfette 511. Walzenbriketts 511. Compoundfette 511. Kalypsolfette 512. Treibriemenadhäsionsfette 512. Fette zur Tränkung der Stopfbüchsenpackungen 512. Seilschmieröle 512.	
Untersuchungsgang 512. Äußere Erscheinungen 513. Tropfpunkt 513. Ablaufprobe für Heißwalzenfette 513. Kießlings Konsistenzmesser 513. Qualitative Vorprüfung auf Zusammensetzung 514. Quantitative Bestimmungen, freie Fettsäure nach Marcussen 515. Gehalt an Seife, a) Titrimetrisch 575. b) Gewichtsanalytisch nach Marcussen 516. Unverseifbares Fett bzw. Öl (Neutralfett und Mineralöl) 517. Gesamtfett, Wassergehalt, Glycerin, freier Kalk, Nebenbestandteile 517. Lieferungsbedingungen der Großen Berliner Straßenbahn 517, der Bergwerksdirektion Hindenburg O./S. für die Lieferung von Seilschmiere 518.	
<b>C. Härteöl (Vergüteöl)</b> . . . . .	518
Wärmeleitfähigkeit, spez. Wärme zwischen 0 und 100° und Verdampfungswärme von Mineralöl (Maschinenöl) Olivenöl und Wasser 518.	
<b>D. Graphitschmiermittel</b> . . . . .	519
Acheson Graphite (Aquadag und Oildag) 519. Kollag von Karplus 519. Untersuchung, trockene Graphite 519. In Wasser oder Öl suspendierte Graphite 521. 1. Unterscheidung von kolloiden und nicht kolloidalen öligen Präparaten nach Karplus 521. 2. Prüfung der Dauer der Schwebefähigkeit des Graphits in Öl, sog. Stabilitätsprüfungen 521. a) Prüfung bei Zumischung hellfarbiger Öle 521. b) Prüfung auf Zumischung dunkler Öle 522. 3. Bestimmung des Gehaltes an Graphit und an Öl 522. Graphitgehalt von Oildag und Kollag 522.	
<b>E. Bohröle, Gleitöle, Textilöle</b> . . . . .	522
Technologisches 522. Bolegische wasserlösliche Öle 523. Bohrpasten 524. Untersuchung 524.	
Rostschutzvermögen, Erstarrungspunkt, Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser 524. Prüfung der Zusammensetzung 524. 1. Gehalt an flüchtigen Stoffen (Wasser, Alkohol, Benzin) 524. 2. Freie organische Säuren 525. 3. Gehalt an Ammoniak und Ammoniakseifen 525. 4. Unverseifte Neutralstoffe 525. 5. Gehalt an Alkaliseife 526. 6. Kennzeichnung der vorhandenen organischen Säuren 526. Charitshkoffsche Probe zum Nachweis von Naphthensäuren 526. Unterscheidung der Naphthensäuren von Fettsäuren 526. 7. Prüfung der Bohrölersatzstoffe. a) Sulfitpechlösungen 526. b) Natronzellstoffablauge 527. c) Pflanzenschleim 527. d) Tierischer Leim 527. Tropfpunkt nach Ubbelohde für konsistente Fette 527.	
Literatur 528.	
<b>Fette und Wachse.</b> Von Dr. Ad. Grün, Chefchemiker der Georg Schicht A.-G. Aussig . . . . .	529
Allgemeines 529. Vorbereitungen zur Analyse, Probenehmen 530. Reinigen des Fettes 531. Abscheiden der Fettsäuren 531. Prüfung auf unverseiftes Fett 532. Verseifen von Wachsen 532. Umestern des Fettes 532. Abwägen 533.	

	Seite
<b>Analyse des Rohfettes</b> . . . . .	533
Bestimmung des Reinfettgehaltes und der Beimengungen 533. Prüfung der äußeren Beschaffenheit 533. Verflüchtigungsverlust (Gesamtflüchtiges) 534. Trockenapparat von Stiepel 534. Wassergehalt 534. Nichtflüchtige organische Beimengungen 535. Bestimmung von Harzsäuren 535. Nachweis von Naphthensäuren 535. Trübstoffe (Schmutz) 535. Bestimmung einzelner Trübstoffe 536. Bestimmung von Alkaliseifen 537, von Kalkseifen 537. Asche 537. Bestimmung des Gesamtfettes (Reinfett) 538. Bewertung 539. Untersuchung des Gesamtfettes 539.	
<b>Ausgewählte Methoden der systematischen Fettanalyse</b> . . . . .	540
<b>A. Physikalische Methoden</b> . . . . .	540
Spez. Gewicht (Dichte) 540. Alkoholschwimmethode 541. Spez. Gewicht einzelner Gruppen natürlicher Fette 542. Schmelzpunkt 542. Methode von Pohl 542. Bestimmung im Capillarröhrchen 543. Erstarrungspunkt 543. „Talgtitel“ 544. Bestimmung nach Wolfbauer 544. Das sog. modifizierte Dalian-Verfahren 545. Bestimmung nach Shukoff 545, nach Finkener 545. Lichtbrechungsvermögen 546. 1. Refraktometer von Abbe 546. Dispersion 548. 2. Butterrefraktometer von Zeiß 548. Oleorefraktometer von Magat und Jean 550. Auswertung 550. Dispersion 551. Dispersionswerte einiger Öle 551. Das optische Drehungsvermögen 551. Die Zähigkeit (Viscosität) 553. Viscosimeter nach Cochi us 553. Kugelfallapparat von Valenta 554. Apparat von Stange 554. Löslichkeit 555. 1. Bestimmung der Löslichkeit 556. 2. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur 556. Kritische Lösungstemperatur von Fettsäuren in Eisessig 556. Crismerzahl 557. Kritische Lösungstemperaturen von Glyceriden in Alkohol 557. Von Fetten und Wachsen in Alkohol 558.	
<b>B. Chemische Methoden</b> . . . . .	558
Die Säurezahl (Neutralisationszahl) 558. Titration dunkler Fette 559. Neutralisationszahlen der Fettsäuren 560. Säuregrad, Burstynsche und Köttstorfersche Säuregrade 561. Verseifungszahl (Köttstorferzahl) 561. a) Für normale Fette 561. b) Schwer verseifbare Fette und Wachse 562. Verseifung in der Kälte nach Henriques 563. Berechnung des Molekulargewichtes von Estern aus der Verseifungszahl 563. Umrechnung der gefundenen Verseifungszahl eines Fettes auf die reinen verseifbaren Fettsubstanzen 564. Berechnung der Verseifungszahl des neutralen Fettes aus der Verseifungszahl eines sauren Fettes 565. Die Esterzahl (Ätherzahl) 565. Innere Esterzahl 566. Die Hehnerzahl 566. Wackkuchenmethode 566. Die Acetylzahl 567. Sog. Filtrationsmethode 568. Acetylzahlen einiger Alkohole u. Säuren 570. Die Hydroxylzahl 570. Die Reichert-Meißl-Zahl 571. Die Polenskezahl 574. Die Jodzahl 575. 1. v. Hüblsche Jodlösung 575. 2. Wijssche Jodlösung 575. Berechnung der theoretischen Jodzahl 577. Die Hexabromidzahl 579. Andere Kennzahlen für Fette und Öle 580.	
Bestimmung der Gruppen von Fettbestandteilen 580. Bestimmung der freien Fettsäuren 581. Bestimmung des Neutralfettgehaltes 581. Bestimmung des Glyceringehaltes 581. Berechnung des Glyceringehaltes von Triglyceriden aus der Esterzahl 581. Bichromatmethode zur Glycerinbestimmung 582. Bestimmung des Unverseifbaren 584, in Wachsen 585. Bestimmung der Gesamtfettsäuren 585. Untersuchung der Fettsäuren 586. 1. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren 587. 2. Bestimmung der löslichen Säuren 587. 3. Trennung der festen Säuren von den flüssigen Säuren 588. Trennung über die Bleisalze 588. Trennung über die Kalisalze 589. Trennung der gesättigten Säuren von den ungesättigten Säuren 589. 4. Trennung gesättigter Fettsäuren voneinander 590. Bestimmung einzelner Säuren 591. Stearinsäure 591. Arachinsäure 592. 5. Trennung der ungesät-	

tigten Fettsäuren voneinander 592. Bestimmung der Ölsäure, Linol-  
säure, Linolensäure und Clupanodonsäure 593. 6. Bestimmung der  
Oxyfettsäuren 595. 7. Polymerisierte Säuren 596. 8. Estersäuren  
(Estolide) 597.

Untersuchung des Neutralfettes zum Nachweis bestimm-  
ter Glyceride und anderer Ester 597. Mono- und Diglyceride 597.  
Glycerid-Esterzahl 598. Nachweis einzelner Triglyceride 598. Diffe-  
renzmethode von Börner zur Unterscheidung von Schweineschmalz  
und Rindertalg 598. Äthylester 598.

Untersuchung des Unverseifbaren 599. Sterine, Nachweis  
und Bestimmung 599. Digitoninmethode 599. Unterscheidung der  
Sterine, des Cholesterins von Phytosterin 600. Steringehalt einiger  
Fette und Öle 601. Fettalkohole (aliphatische Wachsalkohole) 601.  
Bestimmung der Alkohole in Wachsen 602. Feste Kohlenwasserstoffe  
in Fetten 602. Bestimmung des Squalens 603. Mineralöle 603. Harz-  
öle 603. Bestimmung von Harzöl neben Mineralöl 603. Teeröle 603.  
Die wichtigsten Bestandteile des Unverseifbaren von Fetten und  
Wachsen 604. Ketone, Montanon 604.

Einteilung der Fette und Wachse in Gruppen 605.  
Unterscheidung einzelner Gruppen von Fetten 605. Sergers Reagens  
606. Pflanzentalge und feste Fette der Cocosölgruppe 606. Trock-  
nende und nichttrocknende Öle 606. Poutetsche Elaidinreaktion  
606. Zur Unterscheidung verwendete Reaktionen mit Wärmeentwick-  
lung 606. Unterscheidung der Trane von anderen Fetten 606. Reak-  
tion von Tortelli und Jaffe 607. Farbenreaktionen einzelner Öle  
607. Prüfung auf Sesamöl, Baudouinsche Reaktion, Prüfung von  
Margarine auf den vorgeschriebenen Sesamölgehalt 607. Soltsiensche  
Reaktion 607. Prüfung auf Baumwollsamöl 616. a) Halphensche  
Reaktion. b) Becchische Reaktion, c) Salpetersäurereaktion 616.  
Prüfung auf Holzöl 616.

Kennzahlen der wichtigsten Fette und Wachse nach  
den Tabellen von J. Lewkowitsch, korrigiert und ergänzt  
von A. Eisenstein.

Pflanzenfette 608—611.

Tierfette 612—615.

Wachse 614—615.

**Erzeugnisse der Fettindustrie.** Von Dr. Ad. Grün, Chefchemiker der  
Georg Schicht A.-G. Aussig. . . . . 617

**A. Rohstoffe und Nebenprodukte der Ölmüllerei** (Ölsaaten, Ölkuchen,  
Extraktionsmehle) . . . . . 617

Probenahme 617. Vorbereitung zur Analyse 618. Bestimmung des Fett-  
gehaltes 618. Extraktionsapparat nach Soxhlet 618, nach Soxh-  
let-Lewkowitsch 619. Andere Bestimmungen 619. Rohprotein-  
bestimmung, „Proteinfaktor“ für pflanzliche Proteine 620. Gehalt an  
Rohfaser (Holzfaser) 620.

**B. Speisefette** . . . . . 620

1. Qualitätsprüfung 620.

a) Probenahme 620. b) Sinnenprüfung 620. c) Wassergehalt 621.  
d) Prüfung auf Konservierungsmittel 621. e) Prüfung auf fremde  
Farbstoffe 621.

2. Untersuchung einzelner Speisefette 622.

a) Butter 622. Reichert-Meißl- und Polenske-Zahlen von But-  
terfett-Kokosöl-Gemischen 623. b) Margarine 624. c) Schweine-  
schmalz 624. d) Kunstspeisefett 625. e) Pflanzenfette der Kokosöl-  
gruppe 625. Speiseöle 625.

	Seite
<b>C. Gehärtete Fette</b> (gehärtete Öle, hydrierte Öle) . . . . .	626
Prüfung auf katalytische Metalle 626. Erkennung gehärteter Fette 627. Unterscheidung gehärteter Fette 627.	
<b>D. Wollschmälzmittel</b> (Wollschmälen, Schmälzöle, Wollspickmittel, Spinnöle) . . . . .	628
Trennung der Bestandteile nach Marcusson 629. Prüfung der Emul- gierbarkeit 630. Selbstentzündlichkeit auf der Gewebefaser, Wollöl- prüfer von Mackey 630.	
<b>E. Polymerisierte Öle</b> . . . . .	631
a) Polymerisiertes Leinöl (Standöl, Dicköl, Lithographentfarnis, gebrann- ter Firnis) 632. Kennzahlen einiger Sorten 632.	
b) Polymerisiertes Holzöl 633.	
c) Polymerisiertes Ricinusöl 633.	
d) Polymerisierte Trane (veredelte, geruchlos gemachte Trane) 634.	
<b>F. Ölfirnisse</b> (Anstrichfirnis, Leinölfirnis, gekochtes Leinöl) . . . . .	634
Untersuchung der Rohstoffe der Firnisindustrie 635.	
1. Trocknende Öle 635.	
Glastafelverfahren von Weger zur Bestimmung der Zeitdauer, innerhalb welcher das Öl eintrocknet und der Gewichtszunahme, die es dabei erfährt 635. Verhalten der Filme verschiedener Öle beim Erhitzen 635.	
2. Sikkative 636.	
Allgemeine Anforderungen 636. a) Schwerlösliche Sikkative (sog. unlösliche) 636. b) Leichtlösliche Sikkative (Firnispräpa- rate) 637. Geschmolzene und gefällte Resinate 637. c) Flüssige Sikkative 638.	
Untersuchung des Firnis 638. Äußere Beschaffenheit 638. Trockenzeit 638. Physikalische Prüfung 639. Chemische Prü- fungen. a) Kennzahlen 639. b) Bestimmung der Bestandteile (Fettanteil, Trockenmittel, Zusätze) 639. c) Ermittlung der Herstellungsart 640.	
<b>G. Öllacke und Ölfarben</b> . . . . .	640
Physikalische Prüfung 641. Chemische Prüfung 641. Praktische Prüfung 642. Kennzahlen von einigen Lackharzen 643. Ölfarben 644.	
<b>H. Oxydierte Öle</b> . . . . .	644
a) Oxydierte halbtrocknende Öle (Geblasene Öle, lösliches Ricinusöl) 645. Kennzahlen geblasener Öle 645.	
b) Oxydierte trocknende Öle 646. „Linoxyn“ 646. Analytische Daten handelsüblicher Linoxynsorten 647. „Tungoxyn“ 647. Linoleum- zement 647. Bewertung von Linoleum 648. Zusammensetzung von Linoleumsorten 648.	
c) Oxydierte Trane (Moellon, Degras, Weißgerberdegras, Lederfett) 648. Kennzahlen reiner Degrassorten 649. Analysenergebnisse verschie- dener Moellon- und Degrassorten 650.	
<b>I. Vulkanisierte Öle</b> (Faktis) . . . . .	650
<b>K. Türkischrotöle und verwandte Produkte</b> (sulfurierte Öle) . . . . .	650
Gesamtfett. a) Volumetrische Bestimmung nach Finsler-Breindl 651. b) Präzisionsmethode 652. Fettschwefelsäuren (organisch ge- bundene Schwefelsäure) 652. Neutralfett und Unverseifbares 653. Polycinolsäuren (Estolide) 653. Abstammung des Öles 654. Alkalien und Ammoniak 654. Salze 654. Wasser 655. Organische Lösungs- mittel 655. Praktische Prüfung 655.	
<b>L. Technische Fettsäuren</b> (Elaine, Stearine) . . . . .	656
Fettsäuren, Reinheitsprüfung 657. Spaltungsgrad 657. Erstarrungspunkt 658. Unterscheidung von Saponifikat- und Destillatfettsäuren 658. Elaine 659. Stearine 660. Fettpech 661.	

	Seite
<b>M. Kerzen</b> . . . . .	663
Die verschiedenen Sorten von Kerzen 664. Schmelzpunkte von Paraffin-Stearin-Mischungen 665. Härtungsmittel 665. Trübungsmittel 666. Bestimmung der Dochtbeize 666. Praktische Prüfung 666.	
<b>N. Seifen</b> . . . . .	666
Begriffsbestimmung und Anforderungen 667. Kernseifen 667. Harzkernseifen, Halbkernseifen (Eschweigerseifen) 667. Feste Leimseifen 667. Schmierseifen (Kaliseifen) 667. Feinseifen (Schmuck-, Toiletteseifen) 667. Textilseifen 668. Medizinische Seifen 668. Waschmittel in Pulverform 668. Probenehmen 668. Äußere Beschaffenheit 670. Gesamtfett 670. Konventionsmethode des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands 670. Bestimmung mit dem Sapometer 671. Seifenausbeute 671. Untersuchung des Gesamtfettes 672. Harzsäuren 673. Gesamtalkali 673. Gebundenes Alkali 674. Freies Alkali 674. Kohlensaures Alkali 675. Bestimmung der einzelnen Alkalien 675. Wasser 675. Nebenbestandteile (Beimengungen, Füllstoffe, Zusätze) 676. Wasserunlösliche Mineralstoffe 676. Lösliche Salze 676. Kieselsäure und Borsäure 677. Persalze 677. Glycerin 677. Rohrzucker 678. Dextrin 678. Stärke 678. Eiweiß 678. Mineralöl 678. Alkohol 678. Riechstoffe 679. Desinfektionsmittel, Formaldehyd 679. Bestimmung der Phenole 680. Schwefel 680. Prüfung des Gebrauchwertes 680. Bestimmung der Schaumfähigkeit, „Schaumgrad“, „Schaumzahl“, Schaumkraft 681. Waschtestapparat 681. Bestimmung der Ausgiebigkeit nach Shukoff und Schestakoff 681. Spinnprobe von Walkseifen 682. Metallseifen 682.	
<b>O. Glycerin</b> . . . . .	682
<b>I. Rohglycerin</b> . . . . .	682
a) Saponifikationsglycerin 682. Wasser, Gesamtrückstand, Asche 683. Glycerinbestimmung 684. Acetinmethode 684.	
b) Destillations-Rohglycerin 685.	
c) Unterlaugen-Rohglycerin (Salzlaugen-Glycerin) 686. „Krebnitz-Glycerin“ 686.	
d) Gärungs-Rohglycerin 686.	
<b>II. Gereinigte Glycerine</b> 688.	
a) Raffiniertes Glycerin 688.	
b) Destillierte Glycerine 689. Dynamitglycerin 689. Die wichtigsten Anforderungen 689. Probenitrierung 690. Chemisch reines Glycerin (doppeltdestilliertes Glycerin) 690. Prozentgehalte und spez. Gewichte wässriger Glycerinlösungen nach Gerlach 691. Änderungen des Volumens wässriger Glycerinlösungen in der Wärme 692. Bestimmung des Glycerin-gehaltes aus dem Brechungsvermögen 692. Brechungsexponent wässriger Glycerinlösungen 693. Bestimmung nach dem Differenzverfahren von Lenz 693. Differenz zwischen den Brechungsindices wässriger Glycerinlösungen und reinen Wassers 694. Prüfung auf Verunreinigungen 694. Glycerin-Ersatzmittel 695. Äthylenglykol 695. Trimethylenglykol 695. Zucker 695. Milchsäure 695. Perglycerin und Perkalglycerin 695. Leimsbstanzen 696.	
<b>P. Wachswaren</b> . . . . .	696
Prüfung von Bienenwachs 696. Hübsche Verhältniszahl 696. Säurezahlen, Verseifungszahlen und Verhältniszahlen von reinen Wachsen und den gebräuchlichsten Verfälschungsmitteln 697. Weinsurmische Probe 697. Nachweis von Stearin 697. Nachweis von Fetten, Karneubawachs und anderen fremden Wachsen 698. Prüfung von Bohnerwachs und ähnlichen Zubereitungen 698.	

	Seite
<b>Die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze.</b> Von Dr. Karl Dietrich †, Helfenberg, Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm E. Dietrich . . . . .	699
Allgemeines 699. Leitsätze zur Verbesserung der Harzanalyse 700. Quantitative Bestimmungen der Harzanalyse 702.	
<b>A. Methoden.</b> . . . . .	702
Abkürzungen 703. Definitionen der Kennzahlen 703. a) Säurezahl. 1. Durch direkte Titration 704. 2. Durch Rücktitration 704. 3. Durch Teiltitration 705. 4. Durch Bestimmung der flüchtigen Säuren 705. b) Esterzahl 706. c) Verseifungszahl. 1. Auf heißem Wege 706. 2. Auf kaltem Wege 706. „Harzzahl“, „Gesamtverseifungszahl“ und „Gummizahl“ 707. d) Wassergehalt 707. e) Aschegehalt 707. f) Alkohollöslicher Anteil 1. Im Extraktionsapparat. 2. Durch Osmoseverfahren nach K. Dieterich 708. g) Alkoholunlöslicher Anteil 709. h) Die von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Anteile 709. i) Spez. Gewicht. 1. Bei flüssigen Harzkörpern 709. 2. Bei festen Harzkörpern 709. k) Spezielle Bestimmungen, wie die des Cinnameins und der aromatischen Bestandteile und der Harzester im Perubalsam 710. l) Identitätsreaktionen 710. m) Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen 710. 1. Acetylzahl 710. 2. Carbonylzahl 711. 3. Methylzahl 711. n) Untersuchung der Harzsäuren u. Harzalkohole 711. o) Qualitative Reaktionen 712.	
<b>B. Grenzwerte und Anforderungen</b> . . . . .	712
I. Balsame 712. Kopaivabalsam. 1. Maracaibo 712. 2. Para (Maranham) 713. 3. Ostindischer (Gurjunbalsam) 713. Perubalsam 713. 1. Zonenreaktion nach K. Dieterich 713. 2. Salpetersäureprobe 714. Grenzwerte von Perugen und künstlichem Balsam 715.	
II. Harze 715. Bernstein 715. Benzoe, 1. Siam-, 2. Sumatra- 716. Kolophonium 716. Kopal (Zanzibar) 716. Dammar 717. Guajakharz 717. Mastix (levantinisches) 718. Resina Pini 718. Sandarak 718. Styrax 718. Terpentin 719.	
III. Gummiharze 719. Ammoniacum 719. Galbanum 720. Myrrha 720. Olibanum 720. Stinkasant (Asa foetida) 721.	
<b>Drogen und galenische Präparate.</b> Von Dr. Karl Dieterich †, Helfenberg, Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg . . . . .	722
Allgemeines 722.	
<b>A. Drogen</b> . . . . .	723
Catechu Gambir (Katechu) 723. Catechu Pegu 724. Colla Piscium, Ichthyocolla, Hausenblase 724. Opium 728. Secale cornutum (Mutterkorn) 729. Vegetabilien 730. Allgemeines 730.	
I. Blätter (Folia) 732. Folia Belladonnae, Tollkirschenblätter, Atropinbestimmung 733. Folia Coca, Kokablätter, Kokainbestimmung 733. Folia Digitalis, Fingerhutblätter, Digitoxinbestimmung 734. Folia Hyoscyami, Bilsenkrautblätter, Hyoscyaminbestimmung 736. Folia Sennae Alexandrinae, Sennesblätter 736. Folia Stramonii, Stechapfelblätter 736. Folia Trifolii fibrini, Bitterklee 736. Folia Uvae Ursi, Bärentraubenblätter 736.	
II. Blüten, Flores 736. Flores Arnicae, Arnikablüten 737. Flores Chamomillae, Kamillen 737. Flores Papaveris Rhoeados Klatschrosenblüten 737. Flores Rosae, Rosenblütenblätter 737.	
III. Früchte, Fructus 737. Fructus Capsici, Spanischer Pfeffer 737. Fructus Foeniculi, Fenchel 738. Fructus Luniperi, Wachholderbeeren 738. Fructus Papaveris immaturi, Capita Papaveris, Unreife Mohnköpfe	

	Seite
738. Fructus Petroselini, Petersiliensamen 738. Fructus Rhamni cartharticae, Kreuzdornbeeren 738. Fructus Sambuci, Fliederbeeren 738.	
IV. Kräuter, Herbae 738. Herba Cardui benedicti, Kordobenediktenkraut 739. Herba Linariae, Leinkraut 739. Herba Majoranae, Majorankraut, Meiran 739. Herba Millefolii, Schafgarbe 739.	
V. Rinden, Cortices 739. Cortex Cascariillae, Cascarille 739. Cortex Chinae, Chinarinde 739. Cortex Cinnamoni Ceylanici et Sinensis, Ceylon- und chinesischer Zimt 741. Cortex Condurango, Condurangorinde 741. Cortex Frangulae, Faulbaumrinde 741. Cortex Rhamni Purshianae, Cortex Cascarae Sagradae, Cascara-Sagradarinde 742.	
VI. Samen, Semina 742. Nuces Colae, Colanüsse 742. Semen Sinapis, Schwarzer Senf, Senfölbestimmung 743. Grenzwerte von verschiedenen Sorten von Senfsamen 745.	
VII. Wurzeln, Radices 744. Radix Belladonnae, Tollkirschenwurzel, Atropinbestimmung 745. Radix Gentianae, Enzianwurzel 746. Radix Ipecacuanhae, Brechwurzel, Emetinbestimmung 746. Radix Liquiritiae russica, Russisches Süßholz 746. Radix Ratanhia, Ratanhiawurzel 747. Radix Senegae, Senegawurzel 747. Radix Valerianae, Baldrian 747.	
VIII. Wurzelstöcke, Rhizomata 747. Rhizoma Filicis, Farnwurzel 747. Rhizoma Galangae, Galgant 747. Rhizoma Hydrastis, Hydrastisrhizom, Hydrastinbestimmung 748. Rhizoma Rhei, Rhabarber 748. Rhizoma Zingiberis, Ingwer 748.	
IX. Zwiebeln, Bulbi 748. Bulbus Scillae, Meerzwiebel 748.	
<b>B. Galenische Präparate . . . . .</b>	<b>749</b>
Tabellarische Aufstellung der pharmazeutischen Zubereitungen 747. Chartae, Papiere, Charta exploratoria, Reagenzpapiere 768. Charta sinapisata und Linteum Sinapis, Senfpapier und Senfleinwand 768. Collemplastra, Kautschukpflaster 769. Emplastra, Pflaster 769. Grenzwerte für den Wassergehalt in Pflastern 769. Extracta fluida, Fluidextrakte 770. Extractum Colae fluidum, Colafluidextrakt aus ungerösteten Nüssen 770. Extractum Hydrastis canad. fluidum, Hydrastisfluidextrakt 771. Extracta spissa et sicca, Dicke u. trockne Extrakte 771. Extractum Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami et Strychni 772. Extractum Opii, Opiumextrakt 772. Extractum Ferri pomati 772. Tinkturen 773. Grenzwerte für Säurezahlen, Verseifungszahlen und Trockenrückstand von Tinkturen 774. Tinctura Digitalis, Fingerhut tinktur 775. Tinctura Opii simplex et crocata, Opiumtinktur 775. Tinctura Strychni, Brechnußtinktur 776. Unguenta et Pastae, Salben und Pasten 776. Grenzwerte für die Teilchengröße 776. Quecksilbersalben, Schnellmethode für die Bestimmung des Quecksilbers in der grauen Salbe 777.	
<b>Ätherische Öle. Von Dr. E. Gildemeister in Miltitz bei Leipzig . . .</b>	<b>778</b>
Allgemeines über die Untersuchung 778.	
<b>Feststellung der physikalischen Konstanten . . . . .</b>	<b>779</b>
Spez. Gewicht 779. Optisches Drehungsvermögen 779. Brechungsvermögen 779. Löslichkeit 779. Erstarrungspunkt 780. Fraktionierte Destillation, Siedetemperatur 781. Fraktionierkolben nach Ladenburg 781.	
<b>Chemische Untersuchungsmethoden . . . . .</b>	<b>781</b>
Bestimmen des Gehaltes an Estern durch Verseifen 781. Säure-, Ester- und Verseifungszahl 782. Bestimmung des Gehaltes an freien Alkoholen durch Acetylieren 783. Aldehydbestimmung nach der Bisulfitmethode von Schimmel & Co. 784. Bestimmung von Aldehyden und Ketonen mit neutralem Sulfit nach Burgess (Sulfitmethode) 785. Phenolbestimmung 785. Nachweis von Spiritus 786. Nachweis von fetten Öl 787. Nachweis	

	Seite
von Mineralöl 787. Nachweis von Terpentingöl 787. Nachweis von Estern, deren Säuren mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, durch Bestimmung der Säurezahl II 788. Nachweis von Glycerinacetat 790. Nachweis von Terpinylacetat 790.	
<b>Konstanten und Eigenschaften einer Anzahl der für Handel und Industrie wichtigeren ätherischen Öle</b> . . . . .	791
Angelikawurzelöl 791. Anisöl 791. Bayöl 791. Bergamottöl 791. Bittermandelöl 792. Nachweis und Bestimmung von Blausäure 792. Nachweis von Chlor 793. Nachweis von Nitrobenzol (Mirbanöl) 793. Cajepütöl 794. Calmusöl 794. Campheröl 794. Canangaöl 794. Cassiaöl 794. Cardamomenöl (Ceylon-) 794. Cedernholzöl 795. Citronellöl 795. Citronenöl 795. Bestimmung des Citralgehaltes nach Kleber 795. Copaivabalsamöl 796. Corianderöl 796. Cypressenöl 796. Dillöl 796. Esdragonöl 796. Eucalyptusöle 796. Cineolbestimmung 796. Amygdalinaöl 797. Fenchelöl 797. Fichtennadelöle 797. Edeltannenöl 797. Kiefernadelöl 797. Latschenkieferröl 798. Geraniumöl 798. Gurjunbalsamöl (Ostindisches Copaivabalsamöl) 798. Irisöl 798. Kamillenöl, deutsches u. römisches 798. Kümmelöl 798. Lavendelöl 798. Lemongrasöl 799. Linaloeöl, Cayenne und mexikanisches 799. Muskatnußöl 799 Nelkenöl 799. Eugenolbestimmung 799. Orangeblütenöl (Neroliöl) 801. Origanumöl 801. Palmarosaöl (indisches oder türkisches Geraniumöl) 801. Patchouliöl 801. Petitgrainöl 801. Pfefferminzöl 801. Pomeranzenöl, bitter und süß 802. Rosenöl 802. Rosmarinöl 802. Sadebaumöl 802. Salbeiöl 802. Sandelholzöl, ostindisches und westindisches 803. Sassafrasöl 803. Senföl, echtes und künstliches 803. Bestimmung des Isothiocyanallyls im Senföl 803. Spanisch Hopfenöl 804. Spiköl 804. Sternanisöl 804. Terpentingöl 804. Kienöl 804. Nachweis von Benzin, Kienöl, Harzessenz, Tetrachlorkohlenstoff in Terpentingöl 805. Thymianöl 805. Wachholderbeeröl 805. Wurmsamenöl (amerikanisches) 806. Ylang-Ylangöl 806. Zimtöl (Ceylon) 806.	
<b>Riechstoffe</b> . . . . .	806
Anethol, Parapropenylanisol 807. Anisaldehyd, Paramethoxybenzaldehyd 807. Anthranilsäuremethylester, Orthoamidobenzoessäuremethylester 807. Benzaldehyd 807. Bestimmung von Chlor 807. Benzoesäuremethylester, Niobeöl 812. Benzylacetat 812. Benzylalkohol 812. Benzylbenzoat 812. Borneol, Borneocampher 812. Bornylacetat 812. Bromstyrol, Hyacinthin 812. Campher, Laurineencampher 812. Carvon, Carvol 813. Cineol, Eucalyptol 813. Citral 813. Citronellal, Citronellaldehyd 813. Citronellol 813. Cumarin, Orthooxyzimtsäureanhydrid 813. Diphenyläther, Phenoläther, Diphenyloxyd, Phenyloxyd 814. Eugenol 814. Eugenolmethylether, Methyleugenol 814. Fenchon 814. Geraniol 814. Geranylacetat 814. Heliotropin, Piperonal 814. Indol 814. Isoeugenol 815. Isoeugenolmethylether 815. Isosafrol 815. Jonon 815. Linalool 816. Linalylacetat 816. Menthol, Pfefferminzcampher 816. Menthon 816. Methylanthranilsäuremethylester 816. Methylheptenon 816. Methylonylketon 816. Methylparatolyketon, Methylacetophenon 816. Moschus, künstlich, 1. Xylomoschus, 2. Ketomoschus 816. 3. Ambrettemoschus 817. Nerolin I, Bromelia, $\beta$ Naphtholäthyläther 817. Nerolin II. Yara-Yara, $\beta$ Naphtholmethylether 817. Nitrobenzol, Mirbanöl 817. Nonylaldehyd (normal) 817. Octylaldehyd (normal) 817. Octylalkohol (normal) 817. Parakresolmethylether 817. Phenylacetaldehyd 817. Phenyläthylalkohol 817. Phenyllessigsäure 818. Phenyllessigsäuremethylester 818. Safrol 818. Salicylsäureamylester, Orchidée, Trèfle 818. Salicylsäuremethylester, Wintergrünöl, künstlich 818. Santalol 818. Skatol, 3 Methylindol 818. Terpeneol 818. Terpinylacetat 818. Thymol, Isopropyl-m-Kresol 818. Vanillin 819. Zimtaldehyd 819. Zimtalkohol, Styron 819. Zimtsäureäthylester, Äthylcinnamat 819. Zimtsäurebenzylester, Benzylcinnamat 819. Zimtsäuremethylester, Methylcinnamat 819. Zimtsäurezimetester, Cinnamylcinnamat, Styrcin 819.	

	Seite
<b>Chemische Präparate.</b> Von Dr. J. Meßner und Dr. F. Stadlmayr, Chemiker im Hause E. Merck, Darmstadt . . . . .	820
<b>I. Lösungsmittel</b> . . . . .	820
Aceton, Dimethylketon, Propanon 820. Acetonöle 826. Methyläthylketon 826. Acetonersatz 826. Äthylalkohol 827. Absoluter Alkohol und Feinsprit 828. Nachweis von Methylalkohol 830. Amylalkohol, Isoamylalkohol, Gärungsamylalkohol 832. Aktiver Amylalkohol, Sekundärbutylcarbinol 832. Amylalkohol zur Fettbestimmung nach Gerber 833. Furfurol 833. Halogensubstitutionsprodukte des Äthans und Äthylens 834. Äthylenchlorid, „Öl der holländischen Chemiker“, Elaylchlorid 834. Acetylentetrachlorid, sym. Tetrachloräthan, „Tetra“ 835. Pentachloräthan 835. Hexachloräthan, Perchloräthan, Carboneum trichloratum 835. Dichloräthylen 835. Trichloräthylen „Tri“ 836. Perchloräthylen, Tetrachloräthylat, Carboneum dichloratum 836. Hydrierte Naphthaline 837. Tetralin, asym. Tetrahydronaphthalin 837. „Tetralin extra“, Dekalin, Dekahydronaphthalin 837. Tetralinessenz 838. Methylalkohol, Holzgeist 838. Spez. Gewichte von Methylalkohol-Wasser-Mischungen 840. Bestimmung des Methylalkohols nach König 841. Schwefelkohlenstoff 843. Tetrachlorkohlenstoff, Benzinoform „Tetra“ 844.	
<b>II. Präparate für photographische Zwecke</b> . . . . .	845
Aminonaphtholdisulfosaures Natrium „Diogen“ 845. Aminonaphtholmonosulfosaures Natrium „Eikonogen“ 846. Aminoxybenzylalkoholchlorhydrat „Edinol“, Paramol 847. Aminophenolchlorhydrat, Rodinal 848. Brenzcatechin 850. Bromhydrochinon „Adurol-Schering“ 851. Chlorhydrochinon „Adurol-Hauff“ 852. Diaminophenolchlorhydrat, Amidol 853. Hydrochinon 854. Methyl-o-Aminophenolsulfat, Ortol 855. Methyl-p-Aminophenolsulfat, Metol 855. Oxyphenylcyin 857. p-Phenylendiaminchlorhydrat 857. Pyrogallol, Pyrogallussäure 859. Resorcin 859. Triaminophenolchlorhydrat 860.	
<b>III. Künstliche Süßstoffe</b> . . . . .	861
Saccharin, o-Benzoesäuresulfimid 861. Methode des Reichsgesundheitsamtes zur Untersuchung von Saccharin 864. Methode Droop-Richmond-Hill 1918 (Englische Methode) 865. Süßkraft von Saccharinpräparaten 866. Unschädlichkeit des Saccharins 866. Dulcin, p-Phenetolcarbamid 867. Unterscheidung des Dulcins von Saccharin nach Thoms und Nettesheim 867. Nachweis von Dulcin neben Saccharin 867. Glucin 868.	
<b>IV. Diverse chemische Präparate</b> . . . . .	868
Acetaldehyd 868. Acetylchlorid 871. Äthyljodid, Jodäthyl, Äther jodatus 872. Buttersäure (normal-) 872. Buttersäureäthylester, Äthylbutyrat 873. Buttersäureamylester 874. Essigsäureanhydrid 875. Gallussäure 876. Harnstoff, Carbamid 877. Hydrazinsulfat 878. Hydroxylaminhydrochlorid 879. Methylbromid, Brommethyl 880. Methylchlorid, Chlormethyl 881. Methyljodid, Jodmethyl 881. Naphthole 881. Natriumhydrosulfat 883. Handelspräparate von Natriumhydrosulfat 888. Formaldehyd-Hydrosulfat 888. Formaldehyd-Hydrosulfatpräparate 888. Formaldehyd-Natriumsulfoxylat 888. Handelspräparate 889. Oxalsäure 889. Phenylhydrazin 890. Phosphoroxchlorid 891. Phthalsäure 891. Phthalsäureanhydrid 892. Sulfanilsäure 893. Traubenzucker, d-Glucose, Dextrose 894. Wasserstoffsperoxyd, Perhydrol Merck 897. Wasserstoffsperoxyd in fester Form, Perhydrit, Ortizon 901. Bariumsuperoxyd 902. Bariumsuperoxydhydrat 902. Natriumsuperoxyd 903. Magnesium-	

	Seite
perhydrol 905. Zinkperhydrol 906. Perborate, Natriumperborat 906. Percarbonate, Natriumpercarbonat 907. Persulfate, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat 907. Zimtsäure 910.	
<b>V. Pharmazeutische Präparate . . . . .</b>	<b>912</b>
a) Adsorbierende Arzneistoffe . . . . .	912
Kohle für medizinischen Gebrauch, Pflanzen- und Tierkohle 912. Bolus alba, Ton, Argilla alba für innerlichen Gebrauch 913.	
b) Alkaloide . . . . .	914
Aconitin 914. Apomorphinhydrochlorid 915. Arecolinhydrobromid 917. Atropin 918. Atropinsulfat 919. Berberin, Berberiniumhydroxyd, Berberincarbonat, Berberinal 920. Berberinbisulfat 921. Berberinmonosulfat 922. Berberinhydrochlorid 922. Brucin 923. Chinin 924. Chininsulfat 925. Prüfung auf fremde Chinaalkaloide 926. Chininhydrochlorid 927. Cupreinderivate „Morgenrothsche Chininabkömmlinge“, Optochin (Äthylhydrocupreinhydrochlorid) 928. Eucupin 929. Vuzin 930. Chinidinsulfat 931. Cinchoninsulfat 932. Cinchonidinsulfat 933. Cocain und Cocainhydrochlorid 934. Unterscheidung des Cocains von Novain, Eucaïn, Nirvanin, Alypin, Holocain und Novocain 936. Emetinhydrochlorid 937. Bestimmung von Cephaelin in Emetinhydrochlorid 939. Homatropinhydrobromid 939. Hordeninsulfat 940. Hydrastinhydrochlorid 941. Hydrastininhydrochlorid 942. Hyoscyamin 943. Codein 944. Codeinphosphat 945. Trennung des Codeins von Morphin 946. Coffein 947. Unterscheidung des Coffeins von Theobromin 947. Coffein-Natriumsalicylat 948. Coffein-Natriumbenzoat 948. Colchicin 949. Coniin 950. Coniinhydrobromid 951. Morphin 951. Morphinhydrochlorid 952. Dionin, Äthylmorphinhydrochlorid 954. Diacetylmorphinhydrochlorid, Heroinhydrochlorid 955. Eukodal, Dihydroxycodeinonhydrochlorid 956. Narcein 957. Narcein-Natrium-Natriumsalicylat, Antispasmin 958. Narcotin 958. Papaverin 959. Papaverinhydrochlorid 960. Physostigminsalicylat 961. Physostigminsulfat 962. Pilocarpinhydrochlorid 963. Piperin 963. Scopolaminhydrobromid, Hyocin-Atroscinhydrobromid 964. Sparteinsulfat, Lupinidinsulfat 965. Strychninnitrat 966. Thebainhydrochlorid 967. Theobromin 968. Unterscheidung von Coffein und Theobromin 969. Theobrominnatriosalicylat 970. Theophyllin, Theocin, 1,3-Dimethylxanthin 972. Tropacocainhydrochlorid 973. Yohimbin, Quebrachin, Corynin 974.	
c) Therapeutisch verwendete Anilinfarbstoffe . . . . .	976
Auramin, Pyococyanin aureum 976. Brillantgrün, Smaragdgrün 977. Fuchsin, Diamantfuchsin I 978. Methylenblau, Tetramethylthionchlorid 979. Methylviolett BB, Pyococyanin coeruleum, Methylviolett pro usu interno 980. Scharlachrot, Biebricher Scharlach R, Sudan IV, Echtazogranat, o-Aminoazotoluolazo- $\beta$ -naphthol 981. Trypaflavin, Flavin, Acriflavin 982. Trypanblau, Diaminblau 3 B Benzolblau 3 B, Kongoblau 3 B, Azinblau 3 B, Naphthaminblau, Benzaminblau 983. Trypanrot 983.	
d) Antipyrin und Antipyrin-Präparate . . . . .	984
Antipyrin, Phenyl-dimethylpyrazolon 984. Ferripyridin, Eisenchlorid-Antipyrin 986. Hypnal, Chloralhydrat-Antipyrin 986. Migränin 987. Pyramidon, Dimethylamidoantipyrin, Amidopyrin 988. Salipyridin, Antipyrinsalicylat 990.	
e) Arsen-Präparate . . . . .	990
Arsacetin, Acetyl-p-aminophenylarsinsäures Natrium, Natrium acetylarsanilicum 990. Atoxyl, p-aminophenylarsinsäures Natrium, Natrium arsenilicum 991. Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure 993. Natriumkakodylat, Dimethylarsinsäures Natrium	

	Seite
993. Monomethylarsinsäure 994. Natriummonomethylarsinat, Methylidnatriumarsinat, Arrhenal 994. Monomethylarsinsaures Eisen 995. Salvarsan, Dioxydiamidoarsenobenzoldichlorhydrat 996. Salvarsan-Natrium 1000. Neosalvarsan 1000. Silber-Salvarsan 1001. Neosilbersalvarsan 1001.	
f) Brompräparate . . . . .	1001
Äthylbromid, Äther bromatus 1001. Bromalin, Hexamethylen-Äthylbromid 1002. Bromipin 1003. Bromoform 1004. Bromural, $\alpha$ -Monobromisovalerianylharnstoff 1004. Sabromin, Dibrombehensaures Calcium 1005.	
g) Fermente, Enzyme . . . . .	1006
Allgemeines über Handelspräparate 1006. Chymosin, Labferment, Rennin 1007. Labessenz 1007. Labpulver 1008. Diastase, Amylase, Ptyalin 1008. 1. Bestimmung der Diastase auf Grund der durch das Enzym gebildeten Maltose 1008. 2. Bestimmung der Diastase auf Grund des Hydrolyseprozesses mittels der Jodstärkereaktion 1010. Pankreatin 1011. Papayotin, Papain 1013. Pepsin 1015. Trypsin 1019.	
h) Glykoside . . . . .	1021
Adonidin 1021. Äsculin 1022. Aloin (Barbaloin) 1023. Amygdalin 1024. Arbutin 1025. Coniferin 1026. Digitalin 1027. Digitalin verum (Digitalin Schmiedeberg) und Digitalin germanicum 1028. Digitoxin, deutsches Digitoxin (Kiliani), französisches Digitoxin (Digitaline française) 1029. Phlorhizin (Phoridzin) 1030. Salicin 1032. Strophantin 1032. Kombe-Strophantin, amorphes Strophantin 1033. Gratus Strophantin (kryst. Strophantin nach Thoms, Ouabein cryst.) 1033.	
i) Jodpräparate . . . . .	1034
Aristol, Dijoddithymol 1034. Jodipin 1035. Jodival, $\alpha$ -Monojodisovalerianylharnstoff 1036. Jodoform 1037. Jothion 1038. Sajodin 1039.	
k) Kontrastmittel für die Röntgendurchleuchtung . . . . .	1040
Bariumsulfat 1040. Thoriumoxyd, Thordioxyd 1041. Zirkoniumoxyd, Zirkonerde 1042.	
l) Quecksilberpräparate . . . . .	1043
Anhydrid der o-Oxymereurisalicylsäure, Hydrargyrum salicylicum, Mercurisalicylsäure 1043. Quecksilberamidochlorid, Hydrargyrum amido-bichloratum, Weißer Quecksilberpräcipitat 1045. Quecksilberchlorid, Sublimat, Hydrargyrum bichloratum corrosivum 1048. Sublimatpastillen 1047. Quecksilberchlorür, Kalomel, Hydrargyrum chloratum 1047. Quecksilbercyanid, Hydrargyrum cyanatum 1048. Quecksilberoxycyanid, Hydrargyrum oxycyanatum 1049. Quecksilberoxyd rotes und gelbes, Hydrargyrum oxydatum rubrum et flavum 1050.	
m) Salicylsäure und Salicylsäurepräparate . . . . .	1051
Salicylsäure 1051. Salicylsäuremethylester, künstliches Gaultheria- oder Wintergreen-Öl 1053. Acetylsalicylsäure, Aspirin 1054. Aspirin löslich 1055. Diaspirin, Bernsteinsäureester der Salicylsäure 1055. Diposal, Salicylosalicylsäure 1056. Glykosal, Monosalicylsäureglycerinester 1056. Mesothan 1057. Novaspirin 1058. Phenylsalicylat 1058.	
n) Silberpräparate . . . . .	1059
Albargin 1059. Albumosesilber, Protargol 1059. Argochrom, Methylenblausilber 1061. Argonin, Caseinsilber 1062. Choleval 1062. Kolloidales Silber, Collargol, Argentum colloidal 1063. Nucleinsaures Silber 1064.	
o) Veronal, Homologe und Abkömmlinge derselben . . . . .	1065
Veronal, Diäthylbarbitursäure, Barbitone 1065. Veronal-Natrium 1067. Proponal, Dipropylbarbitursäure 1068. Luminal, Phenyl-	

	Seite
äthylbarbitursäure 1068. Luminal-Natrium 1069. Diogenal 1069. Chineonal 1070.	
p) Wismutpräparate . . . . .	1070
Basisches Wismutnitrat, Bismutum subnitricum 1070. Basisches Wismutsalicylat, Bismuthum subsalicylicum 1072. Basisches Wismutgallat, Dermatol, Bismutum subgallicum 1073. Basisches Wismutcarbonat, Bismuthum subcarbonicum 1073. Tribromphenolwismut, Xeroform, Bismuthum tribromphenylicum 1075.	
q) Synthetische Arzneimittel für Lokalanästhesie . . . . .	1076
Alypin 1076. Anästhesin, p-Amidobenzoessäureäthylester 1077. Subcutin 1077. Eucaïn $\beta$ 1078. Novocain 1078. Stovain 1079.	
r) Verschiedene pharmazeutische Präparate . . . . .	1080
Acetanilid, Antifebrin 1080. Äthyläther, Äther 1081. Äthylechlorid, Chloräthyl, Äther chloratus 1085. Äthylnitrit, Salpetrigsäure-Äthylester, Spiritus Aetheris nitrosi 1086. Ameisensäure 1086. Ameisensäureäthylester, Äthylformiat, Äther formicicus 1090. Amylnitrit, Salpetrigsäure-Amylester 1091. Benzoessäure a) synthetische 1092. b) offizielle Benzoessäure (Harz-) 1094. Casein 1095. Chloralhydrat 1097. Chloroform 1099. Citronensäure 1103. Eisen, hergestellt durch Reduktion mit Wasserstoff, Ferrum hydrogenio reductum 1104. Essigsäure 1105. Bestimmung von Ameisensäure in Essigsäure 1108. Essigsäure zur Bestimmung der Jodzähl nach Wijs 1109. Calciumacetat, Grau- und Braunkalk 1110. Ester der Essigsäure 1113. Essigsäureäthylester, Essigäther, Äthylacetat, Aether aceticus 1113. Essigsäureisoamylester, Amylacetat, Pear-Oil 1114. Essigsäuremethylester, Methylacetat 1115. Gelatine 1116. Gelatine sterilisata Merck 1118. Glycerinphosphorsäure 1118. Glycerinphosphorsaures Calcium 1119. Glycerinphosphorsaures Natrium 1120. Glycerinphosphorsaures Kalium 1121. Guajakol 1121. Guajacolcarbonat, Duotal 1122. Hexamethylentetramin 1122. Kaliumguajacolsulfonat, Thiocol, Kalium sulfogujacolicum 1124. Kresotocarbonat, Kresotal 1126. Lecithin 1126. Milchsäure, Gärungsmilchsäure, Acidum lacticum 1130. Paraformaldehyd, Paraform 1132. Paraldehyd 1134. Phenacetin, p-Acetphenetidin 1135. Phenolphthalein 1137. Aperitol 1138. Santonin 1138. Sulfonal 1139. Tannin, Gerbsäure, Galläpfelgerbsäure, Acidum tannicum 1140. Thymol 1141. Unterphosphorige Säure, Acidum hypophosphorosum 1142. Calciumhypophosphit, Calcium hypophosphorosum 1143. Kaliumhypophosphit, Natriumhypophosphit 1145. Valeriansäure, Baldriansäure 1145. Valeriansäureamylester, Apple Oil 1146.	
s) Desinfektionsmittel . . . . .	1146
Formaldehyd 1146. Formaldehyd-Seifen-Präparate, Lysoform, Spiritus saponatus formalinus usw. 1156. Parol „Raschig“ 1157. Kresolseifenlösung, Lysol, Liquor Cresoli saponatus 1158. Creolin, Cyllin 1165. Kresotinkresol 1167. Betalysol und Kresolseifenersatz 1168. Cresilol 1168. Fawestol 1168. Kremulsion R 1168. Kresolit 1168. Phenolut 1169.	

## Die Weinsäure-Industrie. Von Dr. Ing. W. Klapproth, Nieder-Ingelheim 1170

Allgemeines 1170.

### I. Die Untersuchung der Rohmaterialien . . . . . 1171

1. Bitartratbestimmung 1172. Englische Glühprobe und Methode à la casserole 1172. Methode von Philip & Co., von Klein und die handelsübliche sog. Oulmannsche Bitartratbestimmungsmethode 1172.

	Seite
2. Gesamtweinsäurebestimmung (Totalsäureanalyse) 1173. Methode von Warrington 1173. Methode Goldenberg 1173. „Salzsäuremethode“ 1174. Methode Goldenberg 1907. 1174. Modifikation von Teschemacher und Smith 1175. Verschiedene neue Methoden 1176.	
3. Andere Bestimmungen 1176. „Verunreinigungsquotient“ 1176.	
<b>II. Betriebskontrolle.</b> . . . . .	1177
Weinsaurer Kalk 1178. Weinsäurelaugen 1178. Alte Mutterlaugen 1178. Abfallprodukte, Heferückstände und Gips 1178. Abwasser 1178. Bestimmung der freien Schwefelsäure in Weinsäurelaugen 1178.	
<b>III. Endprodukte.</b> . . . . .	1179
Weinsäure, Bestimmung kleiner Mengen von Blei 1179. Prüfung der chemisch reinen Säure 1180. Weinstein 1180.	
<b>IV. Anhang</b> . . . . .	1180
Die Bestimmung der in organischen Säuren bei der Verwendung für Genußzwecke zulässigen Mengen von Arsen und Blei nach dem englischen Arzneibuch 1180. 1. Prüfung auf Arsen 1181. 2. Prüfung auf Blei 1183.	
<b>Die Citronensäurefabrikation.</b> Von Dr. Ing. W. Klapproth, Nieder-Ingelheim . . . . .	1185
<b>I. Rohmaterial.</b> . . . . .	1185
Analyse des Kalkcitrats 1186. Analyse des Citronensaftes 1187. Methode von Ulpiani und Parozzani für Kalkcitrat bei Gegenwart fremder organischer Säuren 1187. Methode von Creuse 1187. Weitere Methoden 1188.	
<b>II. Betriebskontrolle.</b> . . . . .	1188
<b>III. Endprodukt</b> . . . . .	1188
<b>Die Milchsäure-Industrie.</b> Von Dr. Ing. W. Klapproth, Nieder-Ingelheim . . . . .	1190
<b>I. Rohmaterialien</b> . . . . .	1190
<b>II. Betriebskontrolle.</b> . . . . .	1191
<b>III. Endprodukte.</b> . . . . .	1193
1. Technische Milchsäure, qualitative Prüfung 1193. Gehaltsbestimmung 1193. 2. Genußmilchsäure 1194. 3. Pharmakopoeware 1194. 4. Milchsäure Salze 1195.	
<b>Kautschuk- und Kautschukwaren.</b> Von Dr. F. Frank und Dr. E. Marckwald in Berlin . . . . .	1196
Allgemeines 1196. Rohkautschuk-Untersuchung 1197. Kautschukwaren 1198. Vulkanisation 1199.	
<b>A. Die Untersuchung und Wertbestimmung von Rohkautschuk</b> . .	1200
I. Bestimmung der Harze, des Wassers und der Asche in Rohkautschuk 1201. Harzgehalt wichtiger Kautschuksorten 1202.	
II. Direkte Bestimmung der Kautschuksubstanz 1202.	
III. Viscositäts-Bestimmung 1202. Viscosimeter nach Frank und Marckwald 1203.	
IV. Bestimmung der Eiweißsubstanz im Rohkautschuk 1204.	

	Seite
V. Nachweis und Bestimmung des synthetischen Kautschuks 1204. Die Vulkanisation und die Kautschukwaren . . . . .	1205
Weich- und Hartgummi (Ebonit) 1205. Schwefelgehalt 1206. Vulkanisationsverfahren mittels Schwefelchlorür 1205. Patentgummi 1206. Vulkanisationsverfahren von Peachy 1206. Vulkanisationsbeschleuniger 1207.	
<b>B. Die für die Kautschukindustrie außer Kautschuk in Betracht kommenden Rohstoffe . . . . .</b>	<b>1207</b>
Anorganische Füll- und Befestigungsstoffe 1208. Organische Füllstoffe 1208. Faktis, weißer und brauner 1209. Wertbestimmung der Faktis-sorten 1210. Zusammenstellung der analytischen Ausführungen 1211. Andere organische Rohstoffe 1211. Asphalt 1211. Pech 1212. Benzole und Solventnaphtha 1212. Schieferöl (Shale Oil) 1212. Benzin 1212. Regenerierter Kautschuk 1213. Die organischen Farbstoffe 1213. Schwefel 1214. Schwefelchlorür 1214. Goldschwefel 1215. Zinnober 1216. Deckkraft der anorganischen Farbstoffe 1217.	
<b>C. Die analytischen Methoden der Untersuchung von Kautschukwaren und ihre Ausführung im einzelnen . . . . .</b>	<b>1217</b>
Die Ausführungsweise der vorbereitenden und einzelnen Arbeiten 1218.	
1. Herstellung eines Durchschnittsmusters 1218. 2. Trocknen der Durchschnittsprobe 1218. 3. Aschenbestimmung und qualitative Analyse der mineralischen Bestandteile 1219. 4. Quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels usw. 1220. 5. Bestimmung des Chlors 1223. 6. Bestimmung des an Metall gebundenen Schwefels 1223. 7. Bestimmung der Carbonate 1223. 8. Direkte Bestimmung der Mineralbestandteile und Füllstoffe mit Ausnahme der in Aceton löslichen und des Faktis 1224. a) Methode Frank-Marckwald 1224. b) nach Hinrichsen-Manasse 1225. 9. Extraktion der Muster mit Lösungsmitteln 1226. 10. Behandlung des Musters mit alkoholischem Kali (Faktisbestimmung) 1226. 10a) Bestimmung des Faktis in unvulkanisierten Mischungen 1227. 10b) Modifikation der Faktisbestimmung 1228. 11. Bestimmung von Ruß, organischen, bisher nicht genannten Füllmitteln usw. 1228. 12. Bestimmung der nicht acetonlöslichen Harze in Hartgummiwaren 1228. 13. Bestimmung der Teer-, Asphalt- usw. Zusätze 1229. 14. Direkte Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in Kautschukmischungen 1229. 15. Direkte Bestimmung von Rohkautschuk in Regeneraten, unvulkanisierten Mischungen und It-Platten 1230.	
Die Ausführung der Gesamtanalyse 1230.	
Tabelle I. Zusammenstellung des Analysenganges, für fast alle Fälle anwendbar, bei Weich- und Hartkautschukwaren 1231.	
Tabelle II. Zusammenfassung des Analysenganges nach den Angaben von Henriques 1232.	
Tabelle III. Analysengang von C. O. Weber 1233.	
Tabelle IV. Analysengang für Gummischeuhe und sehr kompliziert zusammengesetzte Gegenstände nach den Angaben Webers 1234.	
Tabelle V. Analysengang für Hartgummi nach Weber 1235.	
Erläuterungen zu den Tabellen 1236.	
Interpretation der Analysenwerte 1238.	
1. Berechnung nach Henriques für Kautschuk und Faktis 1238. 2. Berechnung der Werte nach Tabelle I und III—V ohne die Formel von Henriques 1239.	
Anhang I. Vorschriften für die Kontrolle und Untersuchung des Isolationsmaterials für elektrische Leitungen 1240. Umfang der Untersuchung 1240.	

	Seite
Verfahren zur Untersuchung des für isolierte Leitungen verwendeten Kautschukmaterials 1240. Probenahme und Probeprobereitung 1240. 1. Bestimmung des spez. Gewichtes 1240. 2. Bestimmung der in Aceton löslichen Anteile 1240. 3. Bestimmung der in Chloroform löslichen Anteile 1241. 4. Bestimmung der Füllstoffe 1242. 5. Bestimmung der in $n/2$ -alkoholischer Kalilauge löslichen Bestandteile 1242. 6. Berechnung der Analyse 1242.	
Anhang II. Allgemeines zur Analyse 1243. Vulkanisationskoeffizient 1243. Analyse von Kautschukstoffen 1243. Analyse von Kautschuklösungen und Pasten 1243. Das spez. Gewicht von Kautschuk und Kautschukwaren 1244. Mikroskopische Prüfung von Kautschuk und Kautschukwaren 1245.	
<b>D. Die Prüfung der Kautschukwaren auf ihre Gebrauchsfähigkeit .</b>	<b>1245</b>
I. Chemische Prüfungen 1245.	
1. Verhalten gegen verdünnte Säuren 1245. 2. Laugen- und Ammoniakbeständigkeit 1246. 3. Beständigkeit gegen Salze 1246. Widerstandsfähigkeit gegen Chlor 1246. 5. Verhalten gegen Fette und Mineralöle 1246. 6. Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse 1247.	
II. Physikalische Prüfungen 1247.	
7. Verhalten beim Erwärmen an der Luft (trockne Wärmeprobe) 1247. 8. Verhalten beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf 1247. 9. Lichtbeständigkeit 1247. 10. Gasdichtigkeit 1248. Isolierfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit 1248.	
Anhang 1248.	
Guttapercha und Balata 1248.	
a) Guttapercha 1248. Bestimmung des Harzgehaltes 1250. b) Balata 1252.	
<b>Mechanisch-technologische Prüfung von vulkanisierten Gummwaren.</b> Von Prof. K. Memmler in Berlin-Dahlem . . . . .	<b>1253</b>
a) Weichgummiprüfung 1254.	
1. Zugversuche 1255. Schoppersche Stanzpresse 1256. Gummiprüfmaschine „Schopper-Dalén“ 1257. Streckelastizitätsprobe 1259. Dehnungsmesser Martens-Schopper 1260. 2. Druckversuche 1261. 3. Stoßelastizitätsprobe 1261. Elastizitätsprüfer nach Schob 1261. 4. Zermürbungsprobe 1262. Zermürbungsprüfer nach Martens 1263. 5. Abschleifprobe 1264. 6. Eindruckhärteproben 1264. Alterungsproben 1265.	
b) Hartgummiprüfung 1265.	
c) Gummi als Isoliermaterial 1266. Prüfungsvorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker 1266.	
d) Gummi als Bedeckung von Geweben 1268.	
<b>Kolloidchemische Untersuchungsmethoden.</b> Von Privatdozent Dr. W. Bachmann, Göttingen . . . . .	<b>1270</b>
<b>A. Allgemeine Charakteristik des kolloiden Zustandes . . . . .</b>	<b>1270</b>
Grenzen des Gebietes der kolloiden Zerteilungen und Lösungen 1271. Sole, Hydrosol, Organosol 1271. Emulsoide und Suspensioide 1271. Gele 1271. Hauptaufgaben bei der Untersuchung von Kolloidlösungen 1272.	
<b>I. Sole . . . . .</b>	<b>1273</b>
1. Mechanisch analytische Methoden 1273.	
a) Sedimentation und Entrahmung 1273. Sedimentationsgeschwindigkeit und Teilchengröße 1274. Stockessche Formel	

1274. Sedimentationsgleichgewicht 1275. Entnahme 1276. Schlämmanalyse 1276. b) Zentrifugierung 1276. Methode des fraktionierten Zentrifugierens nach Perrin 1277. c) Diffusionsanalyse 1278. Fraktionierte Diffusion in Gallerten 1278. Konzentrationseinfluß der Gallerte 1281. d) Zerlegung durch Dialyse 1281. Reinigung von Kolloiden 1281. Dialysatoren, Gramms Dialysator 1281. Dialysator von Kühne 1282, von Siegfried 1283, von Jordis 1283. Sterndialysator nach Zsigmondy und Heyer 1283. Beobachtung des Fortschrittes der Dialyse 1284. Methode des Capillarisiens 1284. e) Filtration und Ultrafiltration, Auswaschen schwerfiltrierbarer Niederschläge 1285. Adsorptionsfilter 1285. Ultrafilter („Siebfilter“) 1286. Kolloidum-Ultrafilter 1286. Filtrationsapparat nach Zsigmondy 1287. Bechholds Ultrafiltration 1287. Herstellung von Ultrafiltern 1288. Anwendung der Ultrafilter in der Praxis 1289. Bestimmung der Porenweite von Filtern und Eichung derselben 1289. 1. Die Hämoglobinmethode 1289. 2. Luftdurchblasmethode 1290. 3. Methode der Durchflußgeschwindigkeit 1290. Methode der Emulsionsfiltration 1291. Pulsierende Ultrafiltration 1291. Ultrafiltration nach Wegelin 1291. Spontane Ultrafilter nach Wolfgang Ostwald 1291. Membranfilter 1292. Auswahl der Filter für Laboratoriumszwecke 1293. Apparat 1293. Tauchfilter 1293.
2. Elektrochemisch - analytische Methoden (elektrische Charakteristik der Kolloide) 1294.
- a) Elektrophorese 1295. Apparate für die makroskopische Beobachtung 1295. Überführungsapparat nach Coehn 1295, nach Bechhold 1296. Wanderungsgeschwindigkeit, Apparate für mikroskopische Beobachtung 1296. Teilchengröße 1297.
- b) Elektrolytfällung und Elektrolytempfindlichkeit („Suspensioide“ und „Emulsoide“) 1297. Allgemeines über Koagulation 1298. Ermittlung der Fällungswerte 1298. Koagulationsgeschwindigkeit 1299. Fraktionierte Koagulation 1299. Ausfällen der Eiweißkörper 1299. Schutzwirkung (Goldzahlbestimmung) 1300.
- c) Capillaranalyse 1300.
3. Optisch-analytische Methoden (optische Differenzierung) 1301.
- a) Tyndallmetrie 1301. Unterscheidung zwischen Faraday-Tyndall-Kegel und Fluoreszenzkegel 1301. Zweck der Tyndallmetrie 1302. Apparate 1302. Das Tyndallmeter von Mecklenburg 1303. Tyndall-Photometer von Sekera 1305.
- b) Ultramikroskopie 1305. Apparate 1305. Optisch leeres Wasser 1306.
- c) Optische Drehung und Zustandsänderung 1306.
- d) Das Polarisationsmikroskop in der Kolloidanalyse 1307.
- e) Interferometrie (Konzentrationsbestimmungen kolloider Lösungen) 1307. Wasser-Interferometer von F. Löwe 1307. Rayleighsches Interferometer 1308.
4. Thermische Zerlegungsmethoden 1309.
- a) Ausfrieren der Sole 1309. b) Hitzekoagulation 1310.
5. Physikalisch-chemische Eigenschaftsbestimmungen 1310.
- a) Innere Reibung (Viscosität, Zähigkeit) kolloider Lösungen 1310. b) Oberflächenspannung kolloider Systeme 1311. Stalagmometrie von Traube 1311. Oberflächenaktivität 1311.

	Seite
<b>II. Gele</b> . . . . .	<b>1312</b>
a) Methoden zur Ermittlung des Feinbaues der Gele. Bestimmung der adsorptiven Wirksamkeit 1312.	
1. Porosität und Hohlraumvolumen 1312. 2. Adsorptionsfähigkeit 1312. Apparat zur Adsorptionsanalyse von Wislicenus und Muth 1313. Capillaranalyse 1313. 3. Ultramikroskopie der Gele, die Gespinstfasern als Gele 1313.	
b) Quellung 1314.	
1. Quellungsgrad und Adsorptionsfähigkeit 1314. 2. Quellungs- volumen 1314. Reinkes Apparat zur Bestimmung des Quellungs- druckes 1315.	
<b>Namenverzeichnis</b> . . . . .	<b>1316</b>
<b>Sachverzeichnis</b> . . . . .	<b>1328</b>

**Hierzu eine Tasche mit 23 Tafeln.**

# Gasfabrikation, Ammoniak.

Von

Dr. Otto Pfeiffer,

Direktor der städt. Gas- und Wasserwerke, Magdeburg.

## Allgemeines.

Aus der Aufeinanderfolge der im Fabrikationssystem des Gasanstalts- und Kokereibetriebes sich vollziehenden Prozesse ergibt sich die Einteilung der hier nötig werdenden chemisch-technischen Untersuchungen in ungezwungener Weise. Der Betrieb des Retortenofens bei Kohlengasgewinnung erheischt Untersuchung des zur Beheizung dienenden Brennmaterials, sei es, daß dieses in Gestalt von Kohle oder Koks auf dem Rost, sei es, daß es indirekt nach der Verwandlung in Generatorgas verbrannt wird. Nächste der Ermittlung des Heizwertes, der hier in erster Linie in Frage kommt, ist in bezug auf den Ofenbetrieb die Kenntnis der Temperaturverhältnisse im Ofengewölbe, den Retorten und den Feuerungen von Bedeutung, da diese einerseits Aufschluß geben über die gleichmäßige Verteilung der Wärme, Höhe und Stetigkeit derselben, andererseits, in Verbindung mit Rauchgasanalysen, über die durch die abziehenden Schornsteingase bedingten Wärmeverluste. Auch die Regelung der Schieber bzw. die Ermittlung der in den einzelnen Teilen und Zügen des Ofens herrschenden Zugverhältnisse kann zum Gegenstand nutzbringender Untersuchung werden.

Als Rohstoff bietet naturgemäß das Vergasungsmaterial, insbesondere die Gaskohle, das größte Interesse. Ihre vollständige Analyse vermag hinsichtlich der Tauglichkeit zur Gasfabrikation manche wertvolle Anhaltspunkte zu bieten; doch wird zur ausschlaggebenden Bewertung stets der praktische Vergasungsversuch herangezogen werden müssen. — Nächstdem haben Bedeutung die Prüfung von Benzol und Karburieröl für kalte, sowie von Gasöl für warme Karburation des Wassergases.

Die Zusammensetzung des Gases wird verschiedentlich zum Gegenstand der Untersuchung. Schon für Überwachung des Ofenbetriebes leistet die Analyse schätzbare Dienste, indem die Generatorgase sowohl wie die Abgase nach den bereits im einleitenden Absatz gegebenen Andeutungen zu untersuchen sind. Von Produktionsgasen kommen in Betracht: Kohlengas (Rohgas und Straßengas), Braunkohlen-Holz- und Torfgas, Ölgas, Wassergas (Blaugas und Leuchtwassergas), Misch-

gas (Dowson-Gas). In der Reinigung begriffenes und fertiges Produktionsgas ist im allgemeinen nach ein und denselben Regeln zu analysieren. Gewisse verunreinigende Bestandteile, die im Rohgas vornehmlich zu bestimmen sind, werden mittels derselben Methoden auch im Straßengas nachgewiesen. Eine Schranke zwischen beiden Arten von Gasen im Hinblick auf die Untersuchungsverfahren aufzustellen, wie von anderer Seite geschehen ist, empfiehlt sich um so weniger, als dann auch für die Abarten des Kohlengases und für Wassergas eine Unterscheidung der Untersuchungsmethoden zu verlangen wäre, was füglich unterlassen werden kann. Wir werden uns also auf ein einziges Kapitel über „Gasanalyse“ beschränken, in dem alles über den Gegenstand Wissenswerte zu finden ist.

Der Analyse schließt sich die Bestimmung des Heizwertes, des spezifischen Gewichtes und der Leuchtkraft des Gases an, womit die Eigenschaften desselben nach allen Richtungen umschrieben sind.

Unter den Abschnitt „Leuchtkraft“ fällt auch die Bewertung von Brennern und von Gasglühlichtkörpern (Strümpfen). Die Güte der letzteren wird jedoch nicht allein nach der Leuchtkraft, sondern noch nach der Seite der Schwere, Formbeständigkeit und der Festigkeit gegenüber Erschütterungen zu bemessen sein. Die Prüfung der zur Glühlichtherstellung gebrauchten Leuchtsalze schließt sich diesem Kapitel ungezwungen an.

Ferner bedarf das zur Absorption des Naphthalins aus dem Rohgas gebrauchte Anthracenöl der Prüfung auf seine Brauchbarkeit. Die Naphthalinwaschung selbst ist ohne dauernde chemische Überwachung kaum möglich.

Eine gleiche Überwachung hat sich als notwendig erwiesen im Hinblick auf die während des Weltkrieges und auch später von vielen Gaswerken eingerichtete Auswaschung und Gewinnung des Benzols aus dem Steinkohlengas.

Als Nebenerzeugnis der Gasfabrikation besitzt die gebrauchte Reinigungsmasse einen ziemlich beträchtlichen Verkaufswert durch ihren Gehalt an Cyanverbindungen, welcher Bestandteil mittels sorgfältig durchgeprüfter Verfahren, die zwischen Käufer und Verkäufer vereinbart sind, besonders zu bestimmen ist. Seit dem Weltkriege ist für Deutschland die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse ein wichtiger Rohstoff für die Schwefelsäurefabrikation geworden, und es hat daher ihre Prüfung auf Schwefelgehalt besonderen Wert bekommen. Auch für die Betriebsaufsicht kann die periodische Feststellung des Gehaltes der Masse an Schwefel, Rhodan und Ammoniak von Nutzen sein, wenn man die Wirkung der Masse in den Reinigerkästen genauer verfolgen will. Frische Masse ist zu prüfen auf ihren Gehalt an wirksamem Eisenoxydhydrat, auf Größe der Schwefelwasserstoffaufnahme und auf Raumgewicht.

In entsprechender Weise ist Cyanschlämme aus der sog. nassen Reinigung zu prüfen auf Cyan- und Ammoniakgehalt, im Interesse des Betriebes und für den Verkauf der ausgebrauchten Füllung der Wäscher.

Im Gaswasser ist vornehmlich die Grädigkeit und der Ammoniakgehalt festzustellen. In selteneren Fällen wird eine Bestimmung der sauren Bestandteile erwünscht sein.

Die Gaswasseruntersuchung lenkt hinüber auf die Verarbeitung dieses Nebenproduktes auf Salmiakgeist und Ammonsalze, mit deren Herstellung sich größere Gasanstalten selbst befassen. Zur Destillation des Wassers mit Kalk behufs Abtreibung des Ammoniaks bedarf es der Feststellung des Wirkungswertes von Ätzkalk sowie der Ermittlung des nötigen Kalkzusatzes zum Gaswasser. Fertiger Salmiakgeist ist auf seinen Gehalt sowie auf Reinheit zu prüfen; das nämliche gilt in bezug auf die Ammonsalze.

Die Untersuchung von Koks und Teer, als den wichtigsten Nebenzeugnissen der Gasfabrikation, sollte an guten Durchschnittsproben aus längeren Betriebsperioden unter allen Umständen vorgenommen werden. Da die Gasanstalt selbst als ein hauptsächlichlicher Verbraucher von Koks auftritt, so ist dessen Untersuchung unter dem nachfolgenden Abschnitt „Ofenbetrieb“ abgehandelt. —

Mit dieser Aufzählung ist indessen die Reihe der in Gasanstaltsbetrieben vorkommenden chemischen Arbeiten noch keineswegs erschöpft; sie soll vielmehr lediglich als Richtschnur dienen zur Aufstellung eines bestimmten Arbeitsprogrammes, nach dem der Chemiker seine regelmäßig auszuführenden Untersuchungen vornehmen, und das er unter Umständen seiner vorgesetzten Behörde vorlegen kann, sofern ihm daran gelegen ist, über die Art der nötigen Untersuchungen ein übersichtliches Bild zu entwerfen. Im übrigen sei jedoch davor gewarnt, daß ein aufgestelltes Analysenprogramm die volle Tätigkeit des Gasanstaltchemikers in Anspruch nehme, indem dieser — unter Voraussetzung des nötigen Eifers für die Sache und Triebes zu wissenschaftlichen Arbeiten — bei einigem Spielraum in der Verfügung über seine Zeit nach den verschiedensten Richtungen hin viel nützlicher wirken kann als durch übermäßige Anhäufung von Untersuchungsergebnissen, die von einer gewissen Grenze ab einen nur mehr statistischen Wert besitzen. Die Fülle der sich im Gasanstaltsbetrieb geradezu aufdrängenden chemischen und physikalischen Arbeiten anderer Art als der hier bezeichneten ist groß genug, um dem ausgesprochen wissenschaftlich Beanlagten dauernd Anregung zu ersprießlichem Schaffen zu geben. — Nicht selten ist schon von vornherein dafür gesorgt, daß dem Gaschemiker auch Arbeiten von anderen Gebieten zufallen; so hat er im städtischen Amte häufig die auf die Wasserversorgung bezüglichen Untersuchungen vorzunehmen, wie überhaupt alle in den kommunalen technischen Betrieben auftretenden chemischen Fragen zu behandeln. Seiner beruflichen Ausbildung und Tätigkeit nach ist er wesentlich technischer Chemiker, und als solcher zur Bearbeitung der in die städtischen Betriebe einschlägigen Fragen entschieden besser beieigenschaftet als etwa der Nahrungsmittelchemiker, mit dessen Rat sich einige Stadtverwaltungen begnügen.

Im übrigen sei als Beispiel für die Möglichkeiten der Betätigung eines Gasanstaltchemikers auf den Jahresbericht des Laboratoriums der

Magdeburger Gas- und Wasserwerke (Journ. f. Gasbel. 51, 630; 1908) nebst den dort erwähnten früheren Berichten hingewiesen (vgl. auch Murphy, Bedeutung des Chemikers in Gaswerken, nach Journ. of Gaslg. 149, 80; 1920, ref. im Journ. f. Gasbel. 63, 272; 1920; ferner Vittinghoff ebenda, S. 273).

## A. Ofenbetrieb.

Unter diesen Abschnitt fällt der Betrieb der Retortenöfen zur Gewinnung des Kohlengases, wofür sich die Gastechnik fast ausschließlich der Generatorheizung mittels Koks bedient. Bei zentraler Beheizung großer Kammeröfenanlagen sind jedoch auch Braunkohlengeneratoren im Gebrauch. Sinngemäß fällt unter diesen Abschnitt auch der Generatorbetrieb zur Erzeugung von Wassergas sowie die Dampfkesselanlage, die meist mit Koksgruß unter Anwendung von Unterwindgebläse unterhalten wird.

### a) Fester Brennstoff.

Wo eine Elementaranalyse zum Zwecke der Heizwertbestimmung erwünscht, kann nach den in Bd. I, S. 423 gegebenen Regeln, auf welche hier verwiesen sei, verfahren werden. Außer der Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und etwa auch Stickstoff wird hierzu noch diejenige des Schwefels, der Asche und des Wassers (vgl. daselbst S. 419) erforderlich, um aus dem Unterschied der gefundenen Bestandteile gegen 100 den Sauerstoffgehalt ableiten zu können. Aus der gefundenen prozentischen Zusammensetzung des Brennstoffs berechnet man dann dessen unteren Heizwert nach der Dulong'schen Formel

$$81 C + 290 \left( H - \frac{O}{8} \right) + 25 S - 6 aq$$

(vereinbarte Formel des „Vereines deutscher Ingenieure“). — Die Heizwertberechnung gibt — entgegen den Behauptungen einiger Autoren — für Steinkohle und auch manche Braunkohlen durchaus richtige, mit den Ergebnissen guter Calorimeter (Berthelot'sche Bombe) übereinstimmende Werte, wie Bunte durch zahlreiche, aufs genaueste geführte Kontrollversuche endgültig nachgewiesen hat (Muspratts Chemie, IV. Aufl., Bd. IV, S. 291). Allerdings bedarf es peinlich genauer Gesamtanalysen, insbesondere des Wasserstoffs; es sind mindestens zwei Analysen mit befriedigender Übereinstimmung (bis auf 0,2%) auszuführen. — Für die Anwendung völlig ausreichend und sehr einfach gestaltet sich die Ermittlung des Heizwertes für Koks, indem man den verbrennlichen Bestandteil (trockner Koksasche) mit 79,5 vervielfacht.

Calorimeter. Auf alle Fälle genauer und viel einfacher ist der Heizwert durch die Verbrennungsbombe von Berthelot-Mahler zu bestimmen in der von Langbein (Zeitschr. f. angew. Chemie 13, 1227, 1259; 1900, insbesondere auch Chem.-Ztg. 33, 1055; 1909) empfohlenen Form. Es ist eine Vereinfachung, wenn man den Brennstoff

in Pulverform in ein Platintiegelchen einwiegt, das man sodann mittels einer Öse, die in seinen oberen Rand geschlagen wurde, an dem einen Elektrodenstift des Bombendeckels aufhängt. So können leicht 1 g Schwarzkohle oder 2 g Braunkohle (Landkohle) verbrannt werden ohne Wasserverlust beim Abwiegen.

Koks pflegt man seiner schweren Brennbarkeit wegen äußerst fein zu pulvern (beuteln), mit gewogenen Mengen Naphthalin od. dgl. Körpern von bekanntem Heizwert zu vermischen, und dann mit mindestens 25 at Sauerstoff zu verbrennen. Das macht natürlich die Untersuchung weitläufig und recht unsicher, besonders in Ansehung der winzigen Proben, die 0,3 g kaum überschreiten dürfen; was der Grund sein mag, daß man Heizwerte von Koks überhaupt nur selten zu Gesicht bekommt. — Ohne weiteres gelingt die Bestimmung nach O. Pfeiffer wenn man den Koks in einer Kaffeemühle mahlt, etwa 1 g auf einem Näpfchen aus geglühter Asbestpappe (nach S. 14) abwägt und dieses dann — an Stelle des zuvor genannten Platintiegelchens — mit einer Spirale aus Nickeldraht an der Röhrenelektrode des Bombendeckels befestigt.

Von dem ermittelten oberen Heizwert zieht man zur Feststellung des unteren („praktischen“), der für Brennstoffe allein in Frage kommt, die Wärmemenge ab, die für Verdampfung des im Chlorcalciumrohr gewogenen Verbrennungswassers erforderlich ist (gleich  $\% \text{H}_2\text{O} \times 6 \text{ WE}$ ).

### b) Generatorgase.

Das im Generatorschacht entwickelte Heizgas soll möglichst wenig Kohlendioxyd, dagegen um so mehr Kohlenoxyd (neben Wasserstoff) enthalten, namentlich dann, wenn der Generator nicht in den Ofen selbst eingebaut, sondern vor oder hinter demselben oder gar abseits (Zentralgenerator) aufgestellt ist. Zur Entnahme der Gasproben bedient sich Pfeiffer eines  $\frac{1}{2}$ zölligen 1 m langen Eisenrohres, in dem eine glasierte Porzellanröhre (Nr. 0,2008 der Berliner Porzellanmanufaktur) gelagert ist, die sich durch einen durchbohrten Kork verschieben läßt, der das eine Ende des Eisenrohres verschließt. Mit dem offenen Ende wird das Eisenrohr in die glühende Koksfüllung des Generatorschachtes gestoßen; dann kann man das Porzellanrohr nachschieben, so daß sein Ende frei zwischen den glühenden Brennstoff hineinragt.

Die Analyse selbst kann nach den im Abschnitt über „Technische Gasanalyse“ (Bd. I, S. 277) gegebenen Regeln ausgeführt werden. Kohlenoxyd und Wasserstoff, auf die es besonders ankommt, bestimmt man weit genauer und zugleich bequemer durch fraktionierte Verbrennung, entweder mit der Apparatur von Bunte oder mit der von Pfeiffer unter Anwendung einer hochgeteilten Meßbürette. Näheres hierüber ist in dem folgenden Abschnitt C über Gasanalyse, Gang der Untersuchung IV, unter a) und d) nachzulesen. Es werden 100 ccm Generatorgas abgemessen und darin das Kohlendioxyd bestimmt. Dann werden 15 bis 20 ccm Luft zu dem Gasrest gefügt und die Verbrennung über Palladiumasbest vollzogen (vgl. Untersuchungen mittels der Bunte-

Bürette unter a). Nach Messung der Kontraktion (c) wird das Verbrennungskohlendioxyd zur Absorption gebracht und so auch sein Volumen gemessen. Es ist dann (vgl. unter C, III, a):

$$\begin{aligned} \text{CO} &= \text{CO}_2; \\ \text{H} &= \frac{2}{3} (c - \frac{1}{2} \text{CO}_2). \end{aligned}$$

Der Heizwert des Generatorgases berechnet sich aus der prozentischen Zusammensetzung nach den später ausführlich noch zu gebenden Regeln.

### c) Verbrennung im Retortenofen.

Eine der dankbarsten Aufgaben besteht in der Überwachung der Verbrennungsvorgänge im Generatorretortenofen, wobei es insbesondere darauf ankommt, daß die Verbrennung sich in einer der Theorie nähernden Weise vollziehe; d. i. ohne Mangel, aber auch ohne Überschuß an Sekundärluft. Nur in diesem Falle läßt sich mittels des gegebenen Heizgases die höchste Temperatur erzielen, da die bei der Verbrennung freiwerdende Wärmemenge innerhalb des kleinsten Raumes entwickelt wird<sup>1)</sup>. Bei einiger Erfahrung kann man schon durch das Auge aus der Ofenglut und sonstigen Erscheinungen über den Gang der Verbrennung gewisse Schlüsse ziehen. Zu helle Glut im Ofengewölbe deutet z. B. auf Stichflamme, Überhitzung der Abgaskanäle auf langgezogene Flamme, das Auftreten von blauen Kohlenoxydgasflammen auf Überschuß an Heizgas, kalte Abgaskanäle auf Luftüberschuß. Genauen Aufschluß über den Zustand der Verbrennung kann indessen nur die Gasanalyse erteilen. Diese bietet außerdem die Möglichkeit, durch gleichzeitige Probenahme von verschiedenen Stellen der Züge, etwa aus verschiedenen Höhen (Zonen) des Ofens, über den Zustand des Mauerwerks im Hinblick auf Dichtigkeit der Fugen zuverlässigen Anhalt zu gewinnen, da sich größere Undichtheiten durch sprungweise Zunahme des Sauerstoffgehaltes in den Abgasen verraten. Zur Veranschaulichung des Gesagten folgen hier die Rauchgasanalysen von einem längere Zeit im Betrieb gestandenen Klönne-Ofen aus verschiedenen Höhen, vom Ofengewölbe, Zone 1 ab bis zum Schornstein, Zone 7, wodurch ebensoviele Phasen der Verbrennung bezeichnet werden:

Zone	Kohlendioxyd Proz.	Kohlenoxyd Proz.	Wasserstoff Proz.	Sauerstoff Proz.
1 (Ofengewölbe)	18,5	2,7	1,4	0
2	19,4	0,6	0,3	0
3 (Anfang der Züge)	19,3	0	0	0,3
4	18,4	0	0	0,6
5	14,0	0	0	6,4
6	7,2	0	0	13,0
7 (Schornstein)	7,2	0	0	13,2

Die Zone der neutralen Verbrennung liegt hier also zwischen 2 und 3, und da letztere im vorliegenden Falle die Stelle des Eintritts

<sup>1)</sup> Theoretische Höchsttemperatur (Anfangstemperatur)  $T = \frac{W}{x}$ , wobei  $W$  die Verbrennungswärme,  $x$  die gesamte Wärmekapazität bei der erwarteten Temperatur bedeutet (Muspratt, Ergänzungsband 1921).

der Verbrennungsgase aus dem eigentlichen Ofenraum in den Anfang der Züge bezeichnet, so ist der für den Ofenbetrieb normale Zustand vorhanden (Pfeiffer, Neutrale Verbrennung im Retortenofen. Journ. f. Gasbel. 41, 605; 1898).

Die Mittel zur Ausführung der Analysen sind die nämlichen wie für die Generatorgasuntersuchung (unter b)<sup>1)</sup>. Da die Versuchsreihe tunlichst ein und der nämlichen Zeit der Probenahme entsprechen soll, so sind die Proben rasch hintereinander zu ziehen, etwa innerhalb einer Viertelstunde. Ihre vorläufige Aufbewahrung kann erfolgen in zylindrischen Glaskörpern von 150 ccm Inhalt mit nur 5 cm langen Rohransätzen. Die Verschlüsse (Gummischlauch mit Glasstöpsel) lassen sich durch Einölen mit Glycerin völlig dicht halten. (Verf. hat derartig gefaßte Gasproben nach achttägiger Reise in Untersuchung genommen; sie zeigten sich nicht durch die geringste Menge Luft verunreinigt.) Nachdem man das Kohlendioxyd bestimmt hat, absorbiert man den Sauerstoff mittels der Phosphorpipette. Seine Gegenwart macht sich alsbald durch das Auftreten von dickem Nebel in der Pipette kenntlich. In diesem Falle hat man nachher nicht auf Kohlenoxyd und Wasserstoff zu prüfen. Bei Ausbleiben der Nebelbildung muß man indessen auf Überschuß an brennbaren Gasen gefaßt sein, die durch Verbrennung über Palladiumasbest bestimmt werden. Es genügt zu dem Ende die Vermengung des Gasrestes mit 10 bis 20 ccm Luft, die in der Bürette noch bequem Platz hat, und einmaliges Hin- und Herführen durch das erhitzte Palladiumasbeströhrchen. (Vgl. Generatorgase b bzw. Gasanalyse C, III, b, 2, S. 40.)

Zur Untersuchung von Schornsteingasen (mit sicherem Luftüberschuß) bedient man sich am einfachsten des Apparates von Orsat mit nur 2 Pipetten (vgl. Bd. I, S. 313), deren eine jedoch, an Stelle der Pyrogalllösung, mit Phosphorstengelchen gefüllt ist, der besseren und augenfälligen Wirkung wegen.

Handelt es sich lediglich um Auffindung der neutralen Zone, so bedarf es nicht der vollständigen Rauchgasanalysen, sondern nur der nach Zonen fortschreitenden Prüfung auf Sauerstoff; wo dieser aufzutreten beginnt, ist die neutrale Verbrennung eben überschritten.

Diese Prüfung läßt sich nach O. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 41, 605; 1898) qualitativ recht einfach und schnell auf folgende Weise bewerkstelligen. Man schließt in ein Chlorcalciumrohr von etwa 30 cm Länge gelben Phosphor in Stangenform ein, so daß die Röhre bis zur halben Höhe damit angefüllt ist (Fig. 1). Die Einfüllöffnung ver-



Fig. 1.  
Vorrichtung zur Bestimmung der neutralen Verbrennungszone.

<sup>1)</sup> Einer Abdichtung des in das Schauloch eingeführten Gasentnahmerohres durch Lehm od. dgl. bedarf es nicht, sofern das Porzellanrohr einige Zentimeter über das eiserne Schutzrohr hinausgeschoben wird. Die eingesaugte Luft biegt dann mit dem Gasstrom vor der Probestelle ab.

schließt man mit einem Kork, durch welchen ein U-Röhrchen führt. Da der Phosphor an der Luft verzehrt wird bzw. Feuer fangen kann, so bewahrt man die Röhre in einem Standglas unter Wasser auf. Beim Gebrauch hebt man sie jedoch aus dem Zylinder, so daß das Wasser ausläuft, verbindet das obere, ausgezogene Ende mit einem Saugapparat (Gummipumpe), unten das U-Röhrchen mit einem Gummischlauch, der seinerseits an die Porzellanröhre angeschlossen ist, deren man sich zur Entnahme von Gasproben bedient (S. 5). Es empfiehlt sich, die Röhre jetzt wieder in das Wasser zu stecken, um den Phosphor gegen die Ofenausstrahlung zu schützen. Man schiebt nun die Porzellanröhre durch eines der oberen Schaulöcher in den Zug und saugt die Verbrennungsgase durch die Röhren<sup>1)</sup>; zuerst rasch, um sie damit anzufüllen, dann langsam. Es wird nichts zu bemerken sein, sofern unverbrannte Gase im Überschuß vorhanden sind. Ein leichter Dampf, der sich jedesmal beim Ansaugen bildet, um langsam wieder zu verschwinden, hat nichts zu sagen; er wird durch die plötzliche Ausdehnung des im Rauchgase enthaltenen Wasserdampfes hervorgerufen (wie er auch jedesmal wahrgenommen wird, wenn man durch ein Glasgefäß zwecks Probenahme Rauchgas saugt); mit der nachfolgend zu beschreibenden Erscheinung hat er indessen nichts gemein und kann damit nicht wohl verwechselt werden. — Die Zonen werden nun der Reihe nach von oben nach unten durchprobiert, was für jeden Versuch einen Zeitaufwand von etwa 2 Minuten verursacht, bis man an die Stelle mit beginnendem Sauerstoffüberschuß gelangt. Dieser wird sich nun dadurch sehr deutlich zu erkennen geben, daß der Phosphor in Berührung mit den Verbrennungsgasen dicke, weiße Nebel von Phosphoroxyden bildet, welche die ganze Röhre anfüllen. Die gesuchte Zone der neutralen Verbrennung liegt also zwischen dieser Versuchsstelle und der vorangegangenen.

Es liegt auf der Hand, daß man mit Hilfe dieser einfachen Vorrichtung nicht nur die neutrale Verbrennungszone rasch auffinden, sondern daß man diese, unter Betätigung der Sekundärluftschieber, an jede beliebige Stelle des Ofens verlegen kann.

Rygaard (Journ. f. Gasbel. 48, 329; 1905) ersetzt die vorbeschriebene Methode, da sie wegen der Empfindlichkeit des Phosphors nicht sehr bequem sei, durch Anwendung von Kohle, die mittels einer langgestielten Schaufel in das Guckloch des Ofens eingeführt wird. Wenn überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist, so verbrennt die Kohle mit helleuchtender Flamme, und der zurückbleibende Koks glüht hell. Bei Gasüberschuß raucht die Kohle. Es muß aber sorgfältig darauf geachtet werden, daß das Guckloch mit einer Glasscheibe und Asbest abgedichtet wird. — Eine Nachprüfung hat O. Pfeiffer nicht befriedigt.

#### d) Temperaturmessungen.

Die Feststellung der Hitzegrade in den Abteilen des Ofengewölbes, den Zügen, dem Schornstein sowie innerhalb der Retorten verleiht den

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung auf voriger Seite.

Untersuchungen der Verbrennungsgase, im Anschluß an diese, erst rechten Wert, da die Temperaturen des Ofens die Wirkung des regelrecht sich vollziehenden Verbrennungsvorganges widerspiegeln.

Für Temperaturmessungen im Ofen leistet das thermoelektrische Pyrometer von Le Chatelier (Bd. I, S. 258) vorzügliche Dienste. Zur Ersparung der sehr teuren und zerbrechlichen weiten Porzellan-schutzröhre („d“, l c.) zieht O. Pfeiffer die Schenkel des Elementes durch dünne Biskuitröhren (Röhre Nr. 0,2016 der Berliner Porzellanmanufaktur) und damit in ein 1 cm weites Eisenrohr, so daß nur die Verbindungsstelle der Drähte an dem einen Ende frei hervorragt. Im übrigen wird der Hohlraum der Röhre an diesem Ende mit Faserasbest fest zugestopft. Das Pyrometer gestattet so leichtes Hantieren; es hat auch nichts zu sagen, wenn sich die Eisenröhre im Feuer verbiegt (Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 390; 1901). — Gute Erfahrungen werden überall auch mit dem optischen Pyrometer von Wanner (Bd. I, S. 253; Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 715; 1902) gemacht, das unbedingt die rascheste und sicherste Bestimmung der Retortentemperatur gestattet und nur den Nachteil besitzt, daß seine Anwendbarkeit auf Temperaturen über 900°, für Spezialausführungen über 600° beschränkt ist.

Die Temperaturen am Scheitel des Gewölbes von Öfen mit wagrechten Retorten können 1000 bis 1200° C betragen, im Schornstein 300 bis 600°, je nach Konstruktion des Ofens. Bei Vertikalretortenöfen soll die Temperatur in der unteren Retortenzone 1300° C betragen, 1350° C nicht überschreiten. Durch richtige Verlegung der neutralen Verbrennungszone erhält man die günstigste Verteilung der Wärme, derart, daß im Ofengewölbe möglichst hohe, im Schornstein möglichst niedere Temperatur herrscht. Es muß übrigens bemerkt werden, daß sich der Erfolg verbesserter Schieberstellung in den Temperaturen erst nach vielen Stunden ausspricht, weil der massige Bau des Ofens einem raschen Ausgleich hinderlich ist. Aus dem nämlichen Grund zeigen die meisten Öfen eine große Stetigkeit im Grad ihrer Erwärmung, die daher den mittleren Zustand des Ofens besser zum Ausdruck bringt als gelegentliche Analysen der Rauchgase, die ständigem Wechsel unterworfen sind.

Die Temperaturen in den Retorten liegen im allgemeinen um 200 bis 300° tiefer als die des umgebenden Ofenraumes. Jede Retorte muß die für die Vergasung erforderliche Temperaturhöhe besitzen; Überhitzung durch Stichflamme ist andererseits mit Rücksicht auf die Dauer des Retortenmaterials zu vermeiden. Eine andere an den Ofenbau zu stellende Forderung besteht in der Möglichkeit, sämtliche Retorten gleichmäßig an der entwickelten Wärme teilnehmen zu lassen. Der Praktiker vermag aus der Glutfarbe der geöffneten Retorten über den Zustand der Erwärmung nach beiden Richtungen hin ziemlich sicher zu urteilen. Für genaue Temperaturmessungen kann man sich der calorimetrischen Verfahren bedienen, die auf der Erhitzung eines Metallkörpers von bekannter Wärmekapazität beruhen (vgl. Bd. I, S. 256 unter J); auch die Seger'schen Schmelzkegel (Bd. I, S. 248) von Nr. 015 bis 007 können hierzu Verwendung finden. Ersteres Verfahren bietet

den Vorzug, daß der ganze Versuch in etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde zu Ende geführt werden kann, indem man den Metallkörper innerhalb der geschlossenen Retorte höchstens 10 Minuten zu belassen braucht, bis er die Temperatur angenommen hat.

#### e) Zugmessungen.

Wertvolle Anhaltspunkte über den Zustand des Ofens in bezug auf Dichtheit des Mauerwerks bieten nebst den unter c) bezeichneten Rauchgasanalysen auch Messungen des Zuges im Verlauf der Abgaskanäle. Bei noch guten Retorterröhren wird der Zug vom Scheitel des Ofengewölbes bis zum Schornstein Zone um Zone stetig zunehmen. Wo dieses Verhältnis gestört ist, darf man auf inneren Bruch im Mauerwerk schließen, und es strömt dann Luft aus den Zweitluftkanälen nach den Rauchgaskanälen. Die leichte Ausführbarkeit der Zugmessungen ermöglicht das rasche Auffinden derartiger Störungen, über deren Umfang man sich sodann mit Hilfe der Gasanalyse nähere Vorstellung verschaffen kann. Beispielsweise war der Zug in der linken Hälfte eines guten Ofens im Verlauf von 7 Zonen in Millimeter Wassersäule: 2,0 bis 5,3 bis 5,8 bis 6,2 bis 7,0 bis 13,0 bis 13,0; derjenige eines Ofens mit inneren Brüchen: 1,3 bis 4,5 bis 5,0 bis 5,2 bis 5,9 bis 10,2 bis 10,5.

Als Instrument für Zugbestimmungen empfiehlt sich das Péclet'sche Anemometer (Bd. I, S. 231), das Differentialmanometer von König (Bd. I, S. 233) oder der trockene Zugmesser von Hudler, Glauchau (Journ. f. Gasbel. 36, 10; 1893).

#### f) Unterfeuerung (Brennstoffverbrauch).

Zur Unterhaltung gleichmäßiger Beheizung brauchen neue Rostöfen 20 bis 25 kg, Generatoröfen 10 bis 14 kg Koks auf 100 kg vergaster Kohle. Zur genauen Feststellung dieses Brennstoffverbrauchs — eine bei Abnahme neuer Öfen und für die Selbstkostenberechnung des Gases wiederkehrende Aufgabe — ist gleichzeitig die Koksausbeute zu ermitteln. Die in die Retorten geladenen Kohlen, mit deren Koks später der Generator gespeist wird, werden gewogen. Der Koks aus 2 bis 3 dieser Retorten wird beim Ziehen in einen tarierten, luftdicht verschließbaren Wagen gebracht und gleichfalls gewogen. Es ist dann nur noch die Anzahl der Retortenladungen aufzuzeichnen, die für Unterfeuerung verwendet wurden. Zu Beginn und Ende des mindestens 24stündigen Versuchs muß etwa die gleiche Menge Brennstoff im Feuerherd liegen.

Beispiel. Retortenladung: 220 kg Gaskohle; Gesamtgewicht in 24 Stunden bei einem 9er Ofen und 6stündiger Vergasungszeit:  $(9 \cdot 24 \cdot 220) : 6 = 7920$  kg. Koksausbeute: 151,3 kg = 68,8%; unter den Retorten verheizt: 6 Retortenladungen Koks. Unterfeuerung somit  $220 \cdot 0,688 \cdot 6 = 908,2$  kg Koks = 11,5%.

#### g) Wärmeverlust durch Abgase (s. a. Bd. I S. 280).

Dem Kohlendioxydgehalt der Verbrennungsgase entspricht eine bestimmte theoretische Verbrennungstemperatur für jeden Brennstoff, deren Höchstwert bei neutraler Verbrennung erreicht wird, und die sich

bei Luftüberschuß vermindert, ganz im Verhältnis des Kohlendioxyd-gehaltes der Abgase, so daß also dem letzteren eine bestimmte Anfangstemperatur  $T$  entspricht. Kennt man noch die Temperatur  $t$  der Abgase, so ist nach Bunte (Journ. f. Gasbel. 21, 62; 1878 und 47, 315; 1904, S. 315; ferner in Muspratts Chemie, IV. Aufl., 4. Bd., S. 299ff.) der Wärmeverlust durch den Schorn-

stein =  $\frac{t}{T} 100$ . Geipert (Journ.

f. Gasbel. 49, 437; 1906; ferner Muspratt, Ergänzungsband 1921), hat die Anfangstemperaturen verschiedener Brennstoffe unter Berücksichtigung der mit den Temperaturen wechselnden Wärmekapazitäten der Verbrennungsgase berechnet und daraus das bestehende Koordinatensystem Fig. 2 gebildet, bei dem die Abscissen die Kohlendioxyd-gehalte, die Ordinaten die Anfangstemperaturen bezeichnen. Enthalten beispielsweise die Schornsteingase einer mit Koks (C)

geheizten Generatorfeuerung 9% CO<sub>2</sub>, so entspricht dem eine theoretische Anfangstemperatur von 1100° C. Wenn die Temperatur der Abgase zu 378° C ermittelt ist, so beträgt der Wärmeverlust durch den

Schornstein =  $\frac{378 \cdot 100}{1100} = 34,3\%$ .

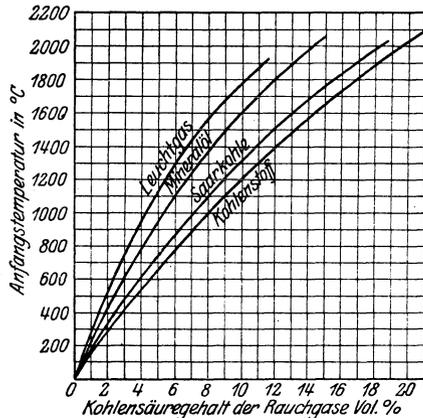


Fig. 2. Anfangstemperatur nach Maßgabe des CO<sub>2</sub>-Gehaltes.

## B. Vergasungsstoffe.

### I. Gaskohle.<sup>1)</sup>

#### a) Chemische Bewertung.

Eine zur Gasfabrikation geeignete Kohle muß viel und leuchtkräftiges Gas geben und einen gut verwertbaren Koks zurücklassen. Von den bekannten Kohlentypen bewähren sich daher im allgemeinen die unter dem Sammelnamen „Mattkohlen“ bezeichneten Sorten als Gaskohlen am besten.

**Wasserbestimmung.** Nach Durchgang der Durchschnittsprobe durch eine Gewürzmühle wird 1 g Kohlenpulver in einem Wägegläschen 2 Stunden lang bei 110° getrocknet. Sehr nasse Kohle wird zuerst an der Luft getrocknet, dann erst gepulvert und künstlich getrocknet. Fieldner (nach Chem. Zentralbl. 1913, 1892) bewerkstelligt dies durch Überleiten von trockener Luft bei 105° während 1 Stunde in geschlossenem Apparat. Erlaubte Abweichung 0,15%.

<sup>1)</sup> Vgl. auch „Feste Brennstoffe“, Bd. I, S. 416.

Elementaranalyse. Diese erfolgt nach den im Kapitel „Brennstoffuntersuchung“ (Bd. I, S. 423) gegebenen Regeln. — Es ist eine selbst in fachmännischen Kreisen viel verbreitete Anschauung, daß man aus der Elementaranalyse nichts über den Wert der Kohle zur Gasfabrikation aussagen könne, da die Analysen von Kohle ein und desselben Flözes untereinander innerhalb großer Grenzen schwankende Werte aufweisen; es soll überhaupt nicht möglich sein, durch wiederholtes Ziehen von Durchschnittsproben einheitliche Muster zu erlangen. Diese Einwände verschwinden sofort, wenn man aus den Kohlenanalysen den (für verschiedene Stellen eines Flözes allerdings wechselnden) Gehalt für Wasser und Asche ausscheidet und nur den Rest, also die reine Kohlensubstanz, nach prozentischem Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (+ N + S) ins Auge faßt. Auf solche Weise auf einheitliche Grundlage gestellte Analysen zeigen nun in der Tat überraschende Übereinstimmung für Kohlen derselben Herkunft, so daß sich deren Zusammengehörigkeit und ihr Charakter als Gaskohle an der Gleichartigkeit der chemischen Zusammensetzung unschwer erkennen läßt. Nach Bunte (Journ. f. Gasbel. 31, 895; 1888), der diese Beziehungen zuerst klargelegt hat, enthalten die wichtigsten deutschen Gaskohlen durchschnittlich:

		auf 100 Teile Kohlensubstanz		
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (+ N + S)
Westfälische	Gaskohle . . . . .	85,39	5,44	9,17
Schlesische	„ . . . . .	84,80	5,30	9,90
Saarbrücker	„ . . . . .	84,45	5,43	10,12
Böhmische	„ . . . . .	82,65	5,88	11,47
Sächsische	„ . . . . .	82,38	5,74	11,88

Noch weiter geht Sainte - Claire Deville, indem er, auf Grund zahlreicher Vergasungsversuche in der Versuchsgasanstalt zu LaVillette, sämtliche zur Gasbereitung verwendbaren Kohlen in 5 Gruppen zusammenfaßt nach Maßgabe ihres Sauerstoffgehaltes, dessen allmähliches Verschwinden im innigsten Zusammenhang mit dem Alter der Kohle und damit zum Verhalten bei der Destillation steht<sup>1)</sup>.

Die sehr mannigfaltigen Beziehungen der so gruppierten Kohlen zur Analyse, Ausgiebigkeit bei der Destillation und Eigenschaft des erzielten Gases sind in nebenstehender Zusammenstellung der Durchschnittswerte zum Ausdruck gebracht (Pfeiffer, Das Gas, S. 78).

Hiernach sind die Kohlen vom Typ III (7,5 bis 9% O) die besten Gaskohlen; sie liefern reichliches und gutes Gas sowie Koks von guter Beschaffenheit. Kohlen vom Typ I und II geben viel Koks, dagegen schlechtes Gas; Typ IV und V geben ein Gas von oft sehr großer Leuchtkraft, jedoch wenig und schlechten Koks. — Übrigens dürfen die Ausbeutezahlen nicht verallgemeinert werden; sie können nur unter der Voraussetzung zum Vergleich dienen, daß die Betriebsweise immer die nämliche war.

<sup>1)</sup> Bis zu gewissem Grad hat später Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 47, 677; 1904) den Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Vergasungsergebnisse bestätigt; einige Ausnahmen werden von ihm namhaft gemacht.

	I. Typ	II. Typ	III. Typ	IV. Typ	V. Typ	
100 Teile Kohlensubstanz enthalten	(Sauerstoff . . .	5,56	6,66	7,71	10,10	11,70
	Wasserstoff . . .	5,06	5,37	5,40	5,53	5,64
	Kohlenstoff . . .	88,38	86,97	85,89	83,37	81,66
	Stickstoff (rund)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Wassergehalt der lufttrockenen Rohkohle . . . . .	2,17	2,70	3,31	4,35	6,17	
Gesamtmenge der Destillationsprodukte . . . . .	26,82	31,59	33,80	37,34	39,27	
Koksausbeute . . . . .	73,18	68,41	66,20	62,66	60,73	
Gas in kg aus 100 kg Kohlensubstanz	13,70	15,08	15,81	16,95	17,00	
Teer . . . . .	3,90	4,65	5,08	5,48	5,59	
Ammoniakwasser . . . . .	4,58	5,22	6,80	8,62	9,86	
Zusammensetzung des Gases in Vol.-%:						
Kohlendioxyd . . . . .	1,47	1,58	1,72	2,70	3,13	
Kohlenoxyd . . . . .	6,68	7,19	8,21	9,85	11,93	
Wasserstoff . . . . .	54,21	52,79	50,10	45,45	45,26	
Methan und Stickstoff . . . . .	34,37	34,43	35,03	36,42	37,14	
Schwere Kohlenwasserstoffe . . . . .	3,27	4,01	4,94	5,58	5,54	
Spezifisches Gewicht des Gases . .	0,352	0,376	0,399	0,441	0,482	
Gasverbrauch bei gleicher Leuchtkraft	132,1	111,7	103,8	102,1	101,8	

Für die laufende Kohlenprüfung genügen meist nachfolgende Untersuchungen, wie sie O. Pfeiffer im Journ. f. Gasbel. 48, 713; 1905 eingehend beschrieben hat (vgl. auch Bd. I, S. 416). Die von jedem Wagen oder Kahn entnommenen guten Durchschnittsproben werden auf einer Steinplatte mittels eines Betonstumpfers gröblich zerstoßen, mindestens 2 Tage an der Luft ausgebreitet getrocknet und sodann in kleinerer Mischprobe in einer Kaffeemühle gemahlen. Von diesem Pulver lufttrockener Kohle dient je 1 g zur Untersuchung.

**1. Verkokungsprobe** (vgl. Bd. I, S. 421). Am gebräuchlichsten ist die auf dem VII. Internationalen Kongreß für anorg. Chemie in London einstimmig angenommene Prüfungsvorschrift des American Committee on Coal Analysis. Sie lautet: „Man gibt 1 g der frischen, ungetrockneten, gepulverten Kohle in einen 20 bis 30 g schweren, mit dicht schließendem Deckel versehenen Platintiegel und erhitzt über der vollen Flamme eines Bunsenbrenners sieben Minuten lang. Der Tiegel soll auf einem Platindreieck ruhen, und der Tiegelboden soll sich 6 bis 8 cm über der Brenneröffnung befinden. Die Flamme soll frei brennend reichlich 20 cm hoch sein, und die Bestimmung soll an einem zugfreien Ort ausgeführt werden. Von der Oberseite des Tiegels soll ein etwa vorhandener Beschlag abbrennen, aber die Innenseite soll mit Kohlenstoff bedeckt bleiben.“

**2. Asche.** Der nach 1 erhaltene Kokskuchen wird nach seiner Wägung ohne weiteres verascht, was nicht die geringste Schwierigkeit bereitet, wenn man ihn durch Rütteln des Tiegels in schräge Lage bringt und nun auch den Tiegel selbst in solcher Lage — fast wagrecht — auf dünnem Platindrahtdreieck oder einem sog. Glühring der vollen

Hitze einer Bunsenflamme aussetzt. Deren innerer dunkler Kegel soll dabei die Bodenkante des Tiegels eben berühren. Dann ist die Veraschung unter allen Umständen schon in 1 Stunde beendet. Der Tiegeldeckel ist im Augenblick abgeglüht. — Die Ergebnisse sind nach folgenden Beleganalysen zweier Kohlen zuverlässig:

Veraschung im Platinkästchen . . .	6,78%	6,60%
„ der Koksprobe . . . . .	6,80 „	6,66 „

**3. Schwefel.** Zur Bestimmung des gesamten, auch an die Asche gebundenen Schwefels bedient man sich eines der im Bd. I, S. 427 beschriebenen Verfahrens, von dem das nach Eschka benannte am gebräuchlichsten ist, etwa unter Anwendung einer von O. Pfeiffer (Chem.-Ztg. 28, 38; 1904) empfohlenen Vorrichtung zum Abhalten der schwefelhaltigen Verbrennungsgase aus dem Leuchtgas.

In den meisten Fällen erscheint aber nur diejenige Schwefelmenge aus der Kohle beachtenswert, die in irgendwelcher Form in das Gas übergeht oder im Koks verbleibt und daraus beim Verbrennen als schweflige Säure freigemacht wird. Diesen verbrennbaren Schwefel bestimmt man entweder im Sauerstoffstrom durch Verbrennung der Kohle nach Bd. I, S. 426, oder besser in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche nach Hempel (Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 329), welches Verfahren durch Gräfe (Zeitschr. f. angew. Chemie 17, 616; 1904) verbessert wurde. Dieses Verfahren ist von O. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 48, 714; 1905) weiter ausgebildet und vereinfacht worden. Zu seiner Ausübung dient die in Fig. 3 veranschaulichte Vorrichtung. Als Unterlage für die zu verbrennende Kohle bereitet man sich ein wenig vertieftes Näpfchen durch Formen einer naßgemachten Scheibe Asbestpappe von etwa 35 mm Durchmesser in einem eingefetteten Porzellantiegel, Trocknen und Ausglühen in der Form. Als Halter dient ein dicker Nickeldraht, dessen eines Ende in den Gummistopfen gesteckt ist, der später zum Verschluß der Sauerstoffflasche dient, während das herabhängende Ende zu einer Schleife und rechtwinklig umgebogen ist, so daß das Asbestnäpfchen daraufgestellt und mit dünnen Platinösen festgebunden werden kann<sup>1)</sup>.

Fig. 3. Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung in Sauerstoff.

Zu den Versuchen selbst wird die auf einem tarierten Aluminiumblech mittels kleiner Hornschalenwage (Empfindlichkeit 0,005 g) abgewogene Kohlenprobe — 1 g grobes Pulver nach S. 11 — in das Asbestnäpfchen geschüttet und daselbst etwas zusammengedrückt. Vorher war eine etwa 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> l fassende weithalsige Flasche mit Sauerstoff gefüllt

<sup>1)</sup> Die einfache Vorrichtung sowie das weitere Zubehör kann auch fertig von Dr. H. Göckel, Berlin NW 6, bezogen werden.

und mit einem Stopfen verschlossen worden, der seinerseits eine mit Glasstöpsel verschließbare Bohrung besitzt, durch die ohne nennenswerten Gasverlust Flüssigkeit ein- und ausgefüllt werden kann. Dies erfolgt zunächst zur Befreiung der Flasche von noch anhaftendem Sperrwasser durch Ausspülen mit destilliertem Wasser, das mittels Schwefelsäure und Methylorange neutralisiert war<sup>1)</sup>. Sodann steckt man durch die nämliche Öffnung die Spitze einer Pipette mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Lauge (aus chemisch reinem Ätzkali), die man in die Flasche laufen läßt und daselbst durch Umschwenken auch über die Wände verteilt. — Um die Verbrennung einzuleiten, wird ein Stückchen Zündschwamm<sup>2)</sup> in die Kohlenprobe gesteckt und angezündet. Darauf bringt man ohne Verzug die Probe durch Vertauschen der Gummistopfen in die Sauerstoffflasche und dreht den Stopfen mäßig fest ein. Irgendwelche weitere Sicherung erscheint durchaus entbehrlich. In wenigen Minuten ist die Kohle zu reiner Asche verbrannt; wie Versuche zeigten, kann die Absorption der Verbrennungsgase schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde als beendet betrachtet werden, und man kann zur Titration schreiten. Diese erfolgt am besten in der Flasche selbst, deren alkalischen Flüssigkeitsinhalt man mit Methylorange und  $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure zurücktitriert, unter gelegentlichem Umschwenken der Flasche. (Etwas schweflige Säure würde dabei nur zur Hälfte ihres Wertes mittitriert; jedoch hat Pfeiffer deren Auftreten bei Kohlenverbrennung niemals nachzuweisen vermocht und dementsprechend auch kein anderes Ergebnis erhalten, wenn anstatt der  $\frac{1}{10}$ n-Lauge gestellte Natriumsuperoxydlösung für die Absorption verwendet wurde.) — 1 ccm Säureverbrauch entspricht 0,001 603 g, oder in Anwendung auf die Kohlenprobe mit hinreichender Genauigkeit 0,16% Schwefel.

Es hat sich herausgestellt, daß bei der Verbrennung der meisten Kohlen auch etwas Salzsäure entsteht, deren Menge für jede Sorte sogar typisch ist. Da sie mittitriert wurde, so muß sie besonders bestimmt und in Abzug gebracht werden wie folgt:

Die der Verbrennungsflasche entnommene neutrale Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen gelber Kaliumchromatlösung (1 : 10) versetzt und mittels  $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung titriert (nach Mohr); dem Verbrauch von 1 ccm entspricht 0,003647 g Salzsäure oder, in Anwendung auf die verbrannte Kohlenprobe, rund 0,16% Schwefel.

Auch die Stickstoffverbrennung erheischt eine Korrektur, da die gebildeten Stickstoffsäuren gleichfalls mittitriert worden sind. Ihre Mengen sind aber so gering und außerdem so wenig verschieden, daß mit einem festen Abzug von 0,018% Schwefel gerechnet werden kann, unter Verzicht auf besondere Bestimmung. (Über diese findet sich in der Abhandlung Näheres mitgeteilt.) Als Beispiele von Schwefelbestimmungen aus etwa 500 Proben seien die folgenden genannt:

---

1) Destilliertes Wasser erscheint gegenüber dem genannten Indicator stets von alkalischer Reaktion, was im allgemeinen mehr zu beachten wäre.

2) Derselbe erwies sich bei besonderer Verbrennung von  $\frac{1}{2}$  g als vollkommen frei von Schwefel und Chlor.

	Gaskohle	Gaskohle	Schmiede- kohle	Braun- kohle
	% S	% S	% S	% S
Aus der Haupttitration. . . . .	2,09	1,49	1,46	0,62
Abzug für HCl . . . . .	0,123	0,062	0,070	0,053
„ „ HNO <sub>3</sub> . . . . .	0,018	0,018	0,018	0,018
Verbrenbarer Schwefel. . . . .	1,95	1,41	1,37	0,55

Im Vergleich mit der gewichtsanalytischen Bestimmung zeigt das titrimetrische Verfahren etwas höhere Werte:

	% S	% S	% S
1. Gewichtsanalytisch (nach Graefe)	1,52	1,56	1,20
2. Titrimetrisch (Pfeiffer) . . . . .	1,55	1,61	1,24

Nach einer kritischen Studie Holligers über die angegebenen Verfahren der Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks (Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 496; 1909) gibt das vorstehend Beschriebene bei Gaskohlen bis auf einige hundertstel Prozent übereinstimmende Werte mit den von ihm als die besten angesprochenen Methoden, und auch er räumt ihr den Vorzug der Einfachheit und raschen Ausführbarkeit ein. Eine Schwefelbestimmung kann bequem in  $\frac{3}{4}$  Stunden zu Ende geführt werden.

Teilanalyse („Immediatanalyse“). Die Ergebnisse der Untersuchung von Gaskohlen werden zweckmäßig wie folgt zusammengestellt (mit Beispielen).

a) Koksausbeute . . . . .	71,51%
b) Asche . . . . .	6,83 „
c) Wasser . . . . .	1,75 „
d) Schwefel . . . . .	1,78 „
Hieraus berechnet:	
e) Asche im Koks ([100 · b] : a) . . . . .	9,55 „
Ferner:	
f) Fixer Kohlenstoff (a — b) . . . . .	64,68 „
g) Flüchtige Bestandteile (100 — a — c) . . . . .	26,74 „
h) Reine Kohlenstoffsubstanz (f + g) . . . . .	91,42 „
Darin enthalten:	
i) Aschenfreier Koks ([100 · f] : h) . . . . .	70,74 „
k) Flüchtige Bestandteile ([100 · g] : h) . . . . .	29,26 „

Für laufende Kohlenuntersuchungen kann man die Bestimmung des ohnehin nur wenig schwankenden Wassergehaltes umgehen, indem man von den getrockneten Proben ausgeht.

### b) Gasausbeute; Versuchsgasanstalten.

Aus der Menge der „flüchtigen Bestandteile“ kann im allgemeinen auf die Gasausbeute geschlossen werden, unter Voraussetzung gleicher Versuchsbedingungen. Die Lehr- und Versuchsgasanstalt (Gasinstitut) in Karlsruhe hat z. B. die nachfolgenden Beziehungen festgestellt, die jedoch nicht verallgemeinert werden dürfen, die aber einen gewissen Anhalt für den Vergleich bieten.

Flüchtige Bestandteile . %	20	22	24	26	28	30	32	34
Gasausbeute aus 1 t. . cbm	255	270	283	295	306	316	326	336

Im übrigen kann die Ergiebigkeit einer Kohle an Leuchtgas und Nebenerzeugnissen mit Sicherheit nur durch Vergasung mit normalen Betriebseinrichtungen ermittelt werden. Der Laboratoriumsversuch mit Miniaturgasanstalten (vgl. Journ. f. Gasbel. 49, 741; 1906; ferner ebenda 56, 389; 1913; 57, 338; 1914; 59, 129; 1916 und Zeitschr. f. angew. Chemie 28, II, 622; 1915, sowie Chem.-Ztg. 43, 431; 1919) ist wohl geeignet, Vergleichswerte zu schaffen, sowie rasch und leicht eine Gaskohle nach allgemeinen Merkmalen zu kennzeichnen; als Maßstab für ihr Verhalten im Großbetrieb wird er meist die Auskunft versagen, weil die Verhältnisse im kleinen zu verschieden sind von denen im großen. Man kann namentlich im Hinblick auf die Höhe der Temperaturen sowie ihre fortgesetzte Einwirkung auf die Kohle und ihre gas- und dampfförmigen Destillationsprodukte den Versuch nicht unter hinreichend gleichen Bedingungen führen. Außerdem zeigt sich erst im regelrechten Ofenbetrieb und meist erst nach längerer Probezeit das Verhalten der Kohle auch nach der Richtung der zulässigen Ladegewichte, der Beschaffenheit des Koks, seiner Verwendbarkeit zur Unterfeuerung, nach der Neigung des Teers zu Verdickungen und sonstigen Betriebserschwerungen, sowie nach allen übrigen Merkmalen eines regelrechten Betriebs, die in ihrer Gesamtheit für die Verwendung einer Kohle zur Gasfabrikation ausschlaggebend werden können, ungeachtet der Höhe der Gasausbeute. — Unter dem gleichen Gesichtspunkt dürfte auch der Vorschlag nach Strache (vgl. S. 18) zu bewerten sein, der durch eine Röhrenvergasung wohl die Gasmenge feststellt, die unter bestimmten Versuchsbedingungen erhalten wird, das Ergebnis jedoch nur für die darauffolgende Heizwertbestimmung auswertet.

Als Versuchsgasanstalt kann nun entweder eine im kleinsten Umfang (mit 1 Retortenofen) erbaute selbständige Anstalt dienen, nach dem Vorbild der von Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 47, 677; 1904) für die Berliner Gaswerke eingerichteten oder nach der mit allen Mitteln einer modernen Gasanstalt ausgestatteten „Lehr- und Versuchsgasanstalt des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner“ (Journ. f. Gasbel. 51, 553; 1908; ferner Muspratt, Ergänzungsband 1921, S. 602), oder aber es wird einfach eine einzelne Retorte eines im normalen Betrieb befindlichen Ofenblocks zum Zweck der Versuche vor der Vorlage abgezweigt und in Anschluß mit einem kleinen Reinigungssystem gebracht (vgl. Journ. f. Gasbel. 41, 777; 1898). — Bezüglich der völlig dem Großbetrieb angepaßten Versuchsordnung muß auf die Quellen verwiesen werden. Zu bestimmen ist das für eine Beschickung eingetragene Kohlegewicht, die Gasausbeute, dessen Heizwert, spez. Gewicht und Leuchtkraft, die Menge des erhaltenen Teers, Gaswassers und Koks, sowie die Unterfeuerung (vgl. S. 10).

Versuchsergebnisse. Ausführliche Angaben über Untersuchung von 68 Proben Gaskohlen englischer, westfälischer und schlesischer Herkunft teilt Drehschmidt im Journ. f. Gasbel. 47, Taf. I; 1904 mit. Weitere Ergebnisse veröffentlichte die Lehr- und Versuchsanstalt in Karlsruhe im Journ. f. Gasbel. 52, 725, 745; 1909.

Wertzahl. Bezeichnet man die Gasausbeute aus 1 kg Kohle in Liter mit  $V$ , die Leuchtkraft (bei 150 l Stundenverbrauch) mit  $L$ , so ergibt sich eine Wertzahl  $W = (V \cdot L) : 150$ , der von einigen die Bedeutung einer nahezu gleichbleibenden Größe beigemessen wird, während andere dies wieder bestreiten (Journ. f. Gasbel. 47, 682; 1904). So erhält man nach Bunte (Gaskursus, S. 10) aus der nämlichen Kohle, je nachdem bei Dunkelrotglut oder bei Orangeglut vergast wird: 23,3 cbm Gas von 20,5 HK Leuchtkraft, Wertzahl 18,51 in einen Falle, und 34,0 cbm Gas von 15,6 HK Leuchtkraft, Wertzahl 35,4 im anderen Falle. Doch begegnet man der Angabe dieser Wertzahlen in älteren Fachschriften nicht selten. In neuerer Zeit hat diese Wertzahl ihre Bedeutung verloren und sie könnte füglich ganz verschwinden.

Größere Gesetzmäßigkeit scheint dem Vielfachen aus Gasausbeute und Heizwert zuzukommen, das sich als Heizwertzahl eingeführt hat, insbesondere wenn man den Heizwert des Gases aus 1 kg Kohle auf reine Kohlensubstanz (vgl. S. 12) berechnet (Koppers, Journ. f. Gasbel. 51, 1114; 1908 und „Het Gas“ 1909, 77 und 163). Beispielsweise erhält man aus 1 t Gaskohle mit 1,28% Asche 297,1 cbm Gas mit 5978 WE oberem Heizwert, woraus sich die Wertzahl für 1 kg Kohlensubstanz zu  $\frac{297,1 \cdot 5978 \cdot 100}{1000 (100 - 1,28)} = 1799$  WE berechnet; und es hätte nun nach Koppers als ausgemacht zu gelten, daß diese Zahl bei der nämlichen Kohle immer wieder erhalten wird, ungeachtet der mit der Ofentemperatur schwankenden Gasausbeute. — Nicht in Übereinstimmung damit stehen die Ergebnisse der Karlsruher Lehr- und Versuchsanstalt (Journ. f. Gasbel. 52, 750; 1909, Tab. IV).

### c) Heizwertzahl der flüchtigen Bestandteile.

Wenn man ganz absieht von der Ergebnislosigkeit der Kleinvergasung zur Ermittlung der Gasausbeute im Rahmen des Laboratoriumsversuches, so hat sich doch erwiesen, wie zuerst Strache (Zeitschr. des Österr. Ing.- u. Archit.-Ver. 1911, 24) gezeigt hat, daß die Heizwertzahl der flüchtigen Bestandteile, also des Gases und des Teers zusammengenommen, für jede Kohle eine gleichbleibende Größe darstellt. Das hierauf gegründete Verfahren zur Bewertung von Gaskohlen ist von Hiller (Journ. f. Gasbel. 59, 129; 1916) und von Mezger und Müller (ebenda 63, 669; 1920) weiter ausgebaut worden. Die letzteren entgasen die nur etwa  $\frac{1}{2}$  g schwere Kohlenprobe in einem Röhrchen, in dessen einem, kühl gehaltenem Ende der Teer zurückgehalten wird. Es verbleibt also Koks + Teer, und wenn man den ersteren anderweitig bestimmt hat, wofür die Urheber die amerikanische Verkokungsprobe (S. 13) anwenden, so erfährt man das Gewicht des Teeres. Dessen Heizwert wird gleichbleibend zu 9000 WE angenommen; das Vielfache mit der Teerausbeute ergibt die Heizwertzahl für den Teer. Der gasförmige Anteil wird in einer Gasbürette aufgefangen und nach weiter unten beschriebener Verfahren analysiert, aus dem Ergebnis wird der

Heizwert des Gases berechnet (vgl. S. 122), und sinngemäß hieraus die Heizwertzahl des Gasbestandes. Einfacher erfolgt diese Bestimmung im Explosionscalorimeter nach S. 119.

Die von Mezger und Müller angegebene Apparatur<sup>1)</sup> wird durch Fig. 4 und Fig. 5 dargestellt, während der Einbau des Vergasungsröhrchens nebst seinen Ausmaßen noch besonders durch die Fig. 6 veranschaulicht wird. In das einseitig zugeschmolzene Quarzröhrchen *R* werden mittels eines besonderen Fülltrichterchens je nach Gasergiebig-

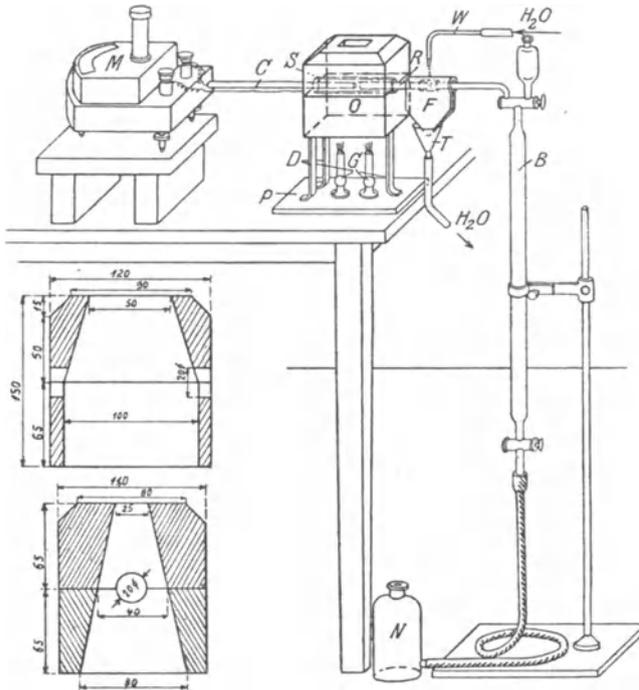


Fig. 5. Schnitte des Ofens zur Röhrchenvergasung.

Fig. 4. Röhrchenvergasung von Kohle.

keit 0,2 bis 0,5 g der lufttrocknen Kohlenprobe eingewogen. Es sollen nicht mehr als 3 cm Rohrlänge damit gefüllt sein. Der übrige Teil des Röhrchens wird mit Asbestwolle lose angefüllt. So vorbereitet wird das Röhrchen an den Stutzen einer ganz mit Wasser gefüllten Gasbürette *B* mittels Schlauchstückes dicht angeschlossen. Über diesen Teil wird eine Asbestfahne *F* (aus Asbestpapier) geschoben, um später von *W* aus Kühlwasser auflaufen lassen zu können. — Der Ofen

<sup>1)</sup> Der Ofen mit Zubehör kann von K. Pfister, Fabrik chem. Apparate Zuffenhausen-Stuttgart, bezogen werden.

(s. Fig. 5) ist aus Kaloritisolierstein geschnitten. Er nimmt ein Quarzschutzrohr *S* auf, in das einerseits die Vergasungsröhre, andererseits das Thermolement *C* eines Le-Chatelier-Pyrometers *M* eingeschoben wird, so daß sich die beiden berühren. Durch Asbestunterlagen werden Rohr und Element zentriert. Nach diesen Vorbereitungen kann der Versuch beginnen. Die Hähne der Gasbürette werden, bei Tieflage der Druckflasche *N*, geöffnet, die Asbestfahne *F* mit Wasser berieselt, und der Ofen wird mit den beiden Teclu-Brennern *G* angeheizt. Nach etwa 5 Minuten zeigt das Pyrometer  $1000^{\circ}$  an, welche Temperatur durch Brennerreglung beizubehalten ist. Nach halbstündiger Erhitzung wird die Entgasung als beendet betrachtet. Die Bürette wird geschlossen und abgenommen, das Gas nach der Abkühlung gemessen und zur Berechnung des Heizwertes analysiert. Das Quarzröhrchen *R* wird über Phosphorpentoxyd unter Luftverdünnung bis zur Gewichtsruhe getrocknet. Es enthält neben dem Koks den gesamten Teer, in der Asbestschicht zurückgehalten<sup>1)</sup>.

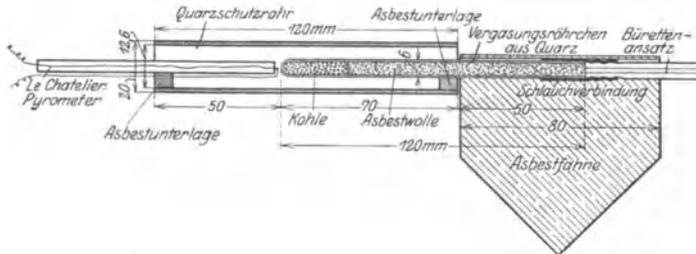


Fig. 6. Anordnung der Vergasungsröhre im Ofen.

In der Übersicht ergeben sich die folgenden Wägungen: I. Röhren + Kohle. II. Röhren + Kohle + Asbestfüllung. III. Nach der Vergasung hat sich das Gewicht nur um den gasförmigen Bestandteil vermindert. IV. Dieses Restgewicht, vermindert um die anderweitig ermittelte Koksausbeute, bezeichnet das Teergewicht.

Versuchsergebnisse an 7 Kohlensorten bei je dreimaliger Untersuchung belegen die Behauptung, daß die Heizwertzahl der flüchtigen Bestandteile praktisch eine gleichbleibende Größe ist. Diese Heizwertzahl betrug für 1. Schlägel & Eisen (Generatorkohle) 1932; 2. Königsgrube (Gaskohle) 1726; 3. Schlägel & Eisen (Gaskohle) 1995; 4. Nordstern (Gaskohle) 1797; 5. Rhein. Reederei (Gasförderkohle) 1719; 6. Rhein. Reederei (aschenreiche Gasförderkohle) 1472; 7. Graf Moltke (Gaskohle) 1134.

Im besonderen lieferte die Röhrenvergasung der Gaskohle Schlägel & Eisen (Nr. 3), die zum Vergleich auch in der Versuchsgasanstalt nachgeprüft ist, die folgenden Ergebnisse:

<sup>1)</sup> Nach Ausglühen kann das Röhren wieder verwendet werden.

## Analyse der trockenen Kohle:

Koks 72,02%, Asche 8,64%, flüchtige Bestandteile 26,66% (Wasser in ursprünglicher Kohle 1,32%).

Versuch	Gasausbeute cbm 100 kg 0° und 760 mm	Gas-Zusammensetzung auf N- und luftfrei bezogen					Oberer Heizwert des Gases bei 0° u. 760 mm	Teer %	Heizwert- zahl der flüchtigen Anteile
		CO <sub>2</sub>	CnHm	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>			
a) Röhrenvergasung.									
I	19,4	2,2	2,3	8,4	62,3	24,8	4944	11,5	1994
II	25,5	2,1	2,1	11,1	63,5	21,2	4683	8,9	1995
III	23,0	2,0	2,4	9,4	66,2	20,0	4654	10,3	1997
im Mittel	22,63	2,1	2,27	9,63	64,0	22,0	4760	10,23	1995
b) Ergebnisse der Versuchsanstalt.									
I	30,9	4,1	1,9	9,4	59,6	25,0	4808	5,4	1966
II	29,8	3,0	1,6	10,4	60,7	24,3	4780	5,9	1955
III	30,3	3,4	1,6	13,9	56,9	24,3	4767	5,8	1966
im Mittel	30,3	3,5	1,7	11,23	59,07	24,53	4785	5,7	1963

Die Heizwertzahl stellt sich dar als die Summe: Gasausbeute · Heizwert des Gases + Teerausbeute · 9000.

Es wird sich noch zeigen müssen, wieweit die Übereinstimmung der gleichlaufenden Versuche auch von anderer Seite bestätigt wird.

## II. Gasöl für Ölgas und Leuchtwassergas.

Für die Herstellung von Ölgas sowie auch für die Carburatation des Wassergases auf heißem Wege dienen das sächsische Braunkohlen-Teeröl (Paraffinöl), ferner Schieferöl sowie die zwischen Leuchtöl und Schmieröl stehenden Petroleumdestillate, die sich für Beleuchtung und Schmierung nicht eignen.

### a) Vergasungsversuch.

Die Bewertung des Gasöls erfolgt, wie die von Gaskohlen, am sichersten wieder durch den praktischen Vergasungsversuch mittels eines der bekannten Ölgasapparate (Gräfe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, 1908, 161; ferner Pfeiffer, Leuchtgas und Gasbeleuchtung, in Muspratts Ergänzungsband, 1921), die ja an sich keine umfangreichen Anlagen darstellen. Doch führen hier schon nach älteren Beobachtungen, so von Spiegel (Journ. f. Gasbel. 50, 45; 1907), ferner von Eisenlohr (Zeitschr. f. angew. Chemie 11, 676; 1898) auch Vergasungen im Umfang des Laboratoriumsversuches zu recht brauchbaren und wenigstens gut vergleichbaren Ergebnissen. Ein zur Vergasung dienender Apparat von Wernecke (Journ. f. Gasbel. 40, 281; 1897) hat daher ziemliche Verbreitung gefunden; jedoch hat eine Nachprüfung durch Hempel (Dissertation; auch Journ. f. Gasbel. 53, 53ff; 1910) ergeben, daß dieser Apparat den Bedingungen der Temperaturkonstanz nicht genügt. Man erhält aber, wenn die Bedingungen

anderweitig erfüllt werden, gut übereinstimmende Heizwertzahlen (vgl. S. 18). Bezüglich der Einzelheiten des Hempelschen Ofens, im wesentlichen eine Eisenrohrretorte mit Thermoelement, beheizt durch 6 Pharos-Brenner, ist auf die in jeder Hinsicht lesenswerte Originalschrift zu verweisen. — Die günstigste Vergasungstemperatur ergab sich als zwischen 745° und 790° liegend; Schwankungen innerhalb dieser Grenzen beeinflussen die Wertzahl nicht wesentlich. Das nämliche gilt für die Geschwindigkeit des Ölzulaufs, innerhalb der Grenzen von 25%. Unter den Ergebnissen nimmt die Effektzahl die erste Stelle ein. Sie vertritt die Wertzahl in kg-Calorien und ist demgemäß das Vielfache aus Gasausbeute (in Liter aus 100 g Öl) und Heizwert, dividiert durch 1000. Trotzdem ist für die praktische Bewertung nach Landsberg (Journ. f. Gasbel. 56, 10; 1913) auf die Vergasung bei verschiedener Temperatur Rücksicht zu nehmen. In dieser Hinsicht dürfte ein von Ubbelohde und Philippid (Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Fette, 1918, V. Aufl., 224) angegebener Ofen, der elektrisch beheizt wird, die zuverlässigsten Ergebnisse liefern. — Weitere Angaben beziehen sich auf Lichtstärke, Analyse, Sauerstoffverbrauch und spez. Gewicht des Gases sowie auf Teer- und Koksbeute. —

Von allen übrigen im Rahmen von Laboratoriumsversuchen ausführbaren Feststellungen sind einige von verschiedener Seite als geeignet zur Bewertung des Gasöles bezeichnet worden, doch blieb bis in die letzte Zeit keine dieser Beobachtungen unwidersprochen. Wenn ihnen jedoch die zugemutete Bedeutung als Wertmesser nun auch nicht oder doch nur unter gewissen Vorbehalten zukommt, so ist allen Untersuchungen nach irgendwelcher Richtung doch die Bedeutung nicht abzuerkennen, daß sie wertvolle Unterlagen zur Wiedererkennung eines einmal im praktischen Betrieb ausprobierten Öles abgeben. Hierzu können nach Wahl die folgenden dienen.

### b) Heizwert und Wasserstoffgehalt.

Nach Spiegel (Journ. f. Gasbel. 50, 45; 1907) ist als ein Wertmesser für die Güte des Öles dessen Wasserstoffgehalt anzusehen, als dessen untere Grenze 7% anzunehmen ist, während er sich bei amerikanischem Lampenöl, das sich am besten zur Gasbereitung eignen würde, bis auf 14,2% erhebt. Falls diese Beziehungen zutreffen, so kann auch der Heizwert zur Beurteilung des Öles herangezogen werden, weil er mit dem Wasserstoffgehalt steigt und fällt (Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 50, 508; 1907). Indessen wissen Roß und Leather (Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 602; 1908, nach Analyst 1907, 241) über bedenkliche Abweichungen von der Spiegelschen Regel zu berichten, und auch Hempel (vgl. unter a) räumt ihr nur qualitativen Wert ein.

Beide Bestimmungen lassen sich verbinden, indem man in der Berthelotschen Bombe 0,6 bis 0,7 g Öl, die man nach S. 4 in ein Platintiegelchen eingewogen hat, verbrennt. Man bestimmt so zunächst

den oberen Heizwert und sodann, durch Auffangen des Verbrennungswassers im Chlorcalciumrohr, den unteren. Das hierbei gewogene Wasser, durch 9 geteilt, ergibt gleichzeitig den Wasserstoffgehalt.

### c) Paraffine.

Nach Gräfe (Laboratoriumsbuch, S. 154) hat es sich gezeigt, daß die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit offener Kette, die sog. Paraffine, die meiste Gasausbeute gewähren, und man hat daher nach ihm einen gewissen Anhalt in dieser Beziehung, wenn man den in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur löslichen Anteil, der die aromatischen Kohlenwasserstoffe ausmacht, feststellt. Diese, als der geringwertigere Teil, setzen also den Vergasungswert herunter. — Über die Bestimmung selbst vgl. diesen Band S. 316 und 405.

Zur direkten Bestimmung von Weichparaffin, das nach Holde (Untersuchung der Kohlenwasserstofföle, 5. Aufl. 1918, 427) gleichfalls als Gradmesser für die Tauglichkeit des Gasöles gilt, löst man nach dem Verfahren von Zaloziecki etwa 5 g Öl in der 10fachen Menge Amylalkohol, fällt mit der gleichen Menge nahezu abs. Alkohols bei 0° das Paraffin aus und filtriert es bei dieser Temperatur

### d) Kreosot.

Größere Mengen sauerstoffhaltiger Körper setzen nach Müller (Journ. f. Gasbel. 41, 221; 1898) den Wert des Gasöles herab; nach Landsberg (ebenda 56, 10; 1913) sollen im Gasöl nicht mehr als 2% Kreosot enthalten sein. Außerdem unterscheiden sich manche Öle deutlich durch den Gehalt an diesen Körpern. Nach der von Krey angegebenen Kreosotbestimmung des sächsisch-thüringischen Mineralöl-Vereins (Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. 6, S. 1997) werden in einem 100 ccm fassenden Meßzylinder 50 ccm des Öles mit 20 ccm Natronlauge vom spez. Gewicht 1,36 (gleich 38° Bé) etwa 5 Minuten geschüttelt. Man läßt absetzen, was durch Einsenken des Glaszylinders in warmes Wasser gefördert werden kann. Es bilden sich 3 Schichten: oben das stark dunkelgefärbte Öl, unten die überschüssige Lauge, und in der Mitte eine tiefschwarz gefärbte Zone von Kreosotnatron, deren Volum nach mehrstündiger Ruhe den Kreosotgehalt des Öles in Prozent direkt angibt, da es zur Hälfte aus dem gesuchten Bestandteil gebildet wird.

### e) Schwefel.

Bei der Vergasung des Öles geht etwa  $\frac{1}{3}$  vom Schwefelgehalt als Schwefelwasserstoff in das Rohgas über, so die Reinigung belastend; nur ein ganz geringfügiger Teil verbleibt in organischer Bindung im gereinigten Gas. Etwa  $\frac{2}{3}$  des Schwefels finden sich im Teer wieder. — O. Pfeiffer bestimmt den Schwefelgehalt entweder durch Titration der in der Berthelotschen Bombe bei der Untersuchung nach b zurückgebliebenen Schwefelsäure oder genauer mittels des Apparates von

**Drehschmidt** zur Schwefelbestimmung im Gase (s. diese weiter unten, VI, k, 1, S. 90). Das Öl wird am Docht eines etwa 3 ccm fassenden Lämpchens, das man im Apparat befestigt, verbrannt, der Verbrauch durch Wägungen vor und nach dem Versuch festgestellt. Es hat nichts zu sagen, wenn das Flämmchen rußt, da hierbei kein Schwefel verloren geht.

### f) Destillationsprobe.

Aus einem 150 ccm fassenden Fraktionierkolben mit 60 cm langem, 2 cm weitem Kühlrohr von etwa 20° Neigung (vgl. den Englerschen Apparat unter „Rohpetroleum“) werden 100 ccm des Gasöles destilliert. Nach **Holdé** (Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Fette, V. Aufl., 1918, 427) wird ein Gasöl um so höherwertig angesehen, je enger die Siedegrenzen sind. Es werden die Siedegrenzen ermittelt, innerhalb welcher 80% des Öles übergehen.

### g) Flammpunkt, Brennpunkt.

In Rücksicht auf Feuersicherheit bei der Lagerung verdienen die Konstanten für Entzündlichkeit und Brennbarkeit, die bei manchen Ölen bedenklich tief liegen, einige Beachtung. Zu ihrer Bestimmung genügt das Erhitzen im offenen Tiegel mit eingesetztem Thermometer, nach den von der preuß. Eisenbahnverwaltung für die Lieferungsbedingungen von Mineralöl erlassenen Vorschriften (s. Mineralöle).

### h) Spezifisches Gewicht.

Zweckmäßig bezogen auf 17 $\frac{1}{2}$ ° C. Korrektionsfaktor für  $\pm 1^\circ = \mp 0,001$ ; durch Normalspindeln festzustellen.

Beispielsweise ergab galizisches Gasöl nach vorstehenden Untersuchungen: Spez. Gewicht 0,875, Flammpunkt 88°, Siedepunkt 102°, Brennpunkt 122°; bis 300° destillierten 58%; Schwefelgehalt 0,28%; Heizwert: o. H. 10 860 WE, u. H. 10 134 WE; Wasserstoffgehalt 13,43%; Kreosot: Spur.

## III. Carburieröl für kalte Aufbesserung.

### a) Rohbenzol.

Das nach dem Vorschlag **Buntes** (Journ. f. Gasbel. 36, 442; 1893) zur Carburierung von Blauwassergas früher auch zur Aufbesserung des Steinkohlengases dampfförmig einverleibte Benzol soll möglichst wenig von den höher siedenden Homologen enthalten, um die Kältebeständigkeit zu sichern. Von den technischen Präparaten kann daher nur sog. 90er Benzol Verwendung finden, von dem bei der Destillation bis 100° mindestens 90% übergehen. Die restlichen 10% sollen noch unterhalb 120° destillieren.

### b) Olefinhaltige Carburieröle (Gasolin, Carburin u. a.),

die z. B. als billige Abfallerzeugnisse bei der Fettgasverdichtung nach **Pintsch** erhalten und für kalte Aufbesserung in den Handel gebracht

werden, sind gleichfalls der Destillationsprobe zu unterziehen, zur Feststellung der schwerer flüchtigen und daher minderwertigeren Bestandteile. Ein solches Öl enthält z. B. 70% Benzol, 15% Toluol, 5% höhere aromatische Homologe, 10% Homologe des Äthylens (Olefine).

Der Gehalt an Olefinen erhöht den Wert dieser Öle in Rücksicht auf die höhere Dampfspannung, die es erlaubt, dem Gase mehr Dämpfe einzuverleiben als durch Benzol. Es verringert jedoch den Wert durch die geringere Leuchtwirkung. — Zur Bestimmung der Olefine dient die Bromprobe: 5 bis 20 ccm des Öles werden in einem 200-ccm-Meßzylinder mit Bromwasser von bekanntem Gehalt 2 Minuten geschüttelt, das unangegriffene Brom mit gemessener Thiosulfatlösung übertitriert, mit KJ und Stärkekleister versetzt und mit  $\frac{1}{20}$ n-Jodlösung zurücktitriert. Man rechnet auf 1 g Bromverbrauch  $\frac{1}{2}$  g Olefine (entsprechend rund 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Hexylen).

Beispiel. a) 10 ccm Bromwasser = 14,1 ccm  $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfat = 14,1 · 0,007992 = 0,1127 g Brom. b) 20 ccm Carburieröl, 2 Minuten mit 149 ccm Bromwasser geschüttelt. c) Zusatz von 26,9 ccm  $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfat bis Entfärbung, dann KJ und Stärke, Titration mit 1,7 ccm  $\frac{1}{20}$ n-Jod bis Blaufärbung; zurücktitriert also 26,9 — 1,7 = 25,2 ccm  $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfat, entsprechend (nach a)  $\frac{10 \cdot 25,2}{14,1} = 17,9$  ccm Bromwasser. d) Bromwasserverbrauch mithin 149 — 17,9 = 131,1 ccm; nach a) = 131,1 · 0,01127 = 1,477 g Brom, die Hälfte also 0,7385 g Olefine. e) Spez. Gewicht des Carburieröles 0,835. Gehalt mithin

$$\frac{0,7385 \cdot 100}{20 \cdot 0,835} = 4,43 \% \text{ Olefine.}$$

## C. Gasanalyse.

Im allgemeinen werden die in größeren Mengen in Gasgemischen auftretenden Einzelbestandteile auf volumetrischem Wege bestimmt, worüber die nachfolgenden Abschnitte I bis V handeln. In Anwendung neuerer Arbeitswege werden namentlich Gasgemische mit längeren Reihen von schweren Kohlenwasserstoffen durch Verdichtung und fraktionierte Destillation der Kondensate analysiert, nach Abschnitt V. Wo andere meist nur in geringen Beträgen vorhandene Gasbestandteile in Frage kommen, sind gewichtsanalytische und titrimetrische Verfahren am Platze, vgl. Abschnitt VI.

### I. Allgemeines über volumetrische Gasanalyse.

Wir verdanken die wissenschaftliche Grundlage der volumetrischen Gasanalyse den klassischen Arbeiten von Rob. Bunsen, dessen „Gasometrische Methoden“ von anderen ergänzt und namentlich durch Schaffung geeigneter Apparate für die Bedürfnisse der Technik brauchbar gemacht worden sind. Im Hinblick auf deren Verwendbarkeit für gas-technische Arbeiten kann hier wieder unterschieden werden zwischen solchen Verfahren, die mehr zur Betriebsüberwachung dienen, wie zur Analyse von Rauchgasen und Feuerungsgasen, wobei es auf die größte Genauigkeit nicht ankommt; und andererseits kommt die vollständige

Analyse von Gasgemischen wie Leuchtgas in Betracht, bei der man schon weitgehende Schärfe der Ergebnisse verlangen muß, unbeschadet der praktischen Anwendbarkeit. Nur diese Gruppe der volumetrischen Gasanalyse soll im Nachstehenden abgehandelt werden, während die erstgenannte unter den Abschnitt „Technische Gasanalyse“ fällt und als solche bereits in Bd. I bearbeitet wurde. Eine scharfe Grenze zwischen beiden Arten besteht wohl nicht; insbesondere wird man auch mit den weiter ausgebildeten Arbeitsweisen mit Vorteil einfachere Gasgemische im Laboratorium untersuchen (vgl. S. 5).

Für die Gastechnik kommt die volumetrische Untersuchung der folgenden Gasarten mit ihrer ungefähren Zusammensetzung in Betracht.

	H <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %	CO %	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> %	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %
1 Ölgas . . . . .	8	52	14	25	—	—	1
2 Leuchtwassergas . . .	37	13	33	9	4	0,4	4
3 Steinkohlengas . . . .	53	30	9	3,5	1,5	0,5	3
4 Braunkohlengas . . . .	48	10	14	1	22	—	5
5 Mondgas . . . . .	26	4	13	—	15	—	42
6 Wassergas (Blaugas) .	50	0,5	40	—	4	—	6
7 Generatorgas . . . . .	8	—	18	—	11	—	63
8 Rauchgas . . . . .	—	—	—	—	21	↔ 21	79

Der Nutzen der vollständigeren Gasanalyse wird oft nicht genügend gewürdigt. Er tritt in die Erscheinung durch die Möglichkeit der 1. Bewertung des Gases nach Maßgabe seiner Einzelbestandteile; 2. Berechnung des Heizwertes; 3. Berechnung des Luftbedarfes bei der Verbrennung; 4. Berechnung des Luftüberschusses der Verbrennungsprodukte; 5. Berechnung der Verbrennungstemperatur (vgl. Journ. f. Gasbel. 47, 46; 1904, sowie Muspratts Ergänzungsband, 1921).

Von besonderem Wert wird die Vollanalyse im Falle erforderlicher Nachprüfung von technischen Gasen bei Untersuchung und Abnahme von Gaserzeugungsanlagen oder zur Beurteilung der Gasbeschaffenheit an der Hand von übersandten oder selbst genommenen Gasproben, die an anderer Stelle oder zu späterer Zeit untersucht werden müssen.

Entnahme und Versand von Gasproben erfolgen nach Bunsen (gasometrische Methoden) in zylindrischen Glasgefäßen mit endständigen Zu- und Ableiteröhren, die nach längerem Hindurchleiten des Gases abgeschmolzen werden. Zur Entnahme des Gases aus dem Versandgefäß werden die Rohrenden angefeilt und nach Überziehen eines Gummischlauches, der zur Fortleitung dient, mit einer Zange zertrümmert. — O. Pfeiffer hat derartige Röhren auch ohne Verschmelzung verschickt, unter Vermeidung von Gasverlust. Zu- und Ableiteröhren, nach Fig. 7, werden mit Schlauchenden versehen, die nach dem Füllen der Proberöhre zwischen zwei Fingern zusammengequetscht und mit einem mit Glycerin befeuchteten Glasstäbchen verstöpselt werden. Zur Entnahme der Gasprobe wird das Sammelrohr einseitig unter Wasser geöffnet, während das zweite Rohrende mit der Gasmeßröhre (Bürette) verbunden wird. Durch Versenken des Sammelrohrs in dem Sperrwasser wird der Gasinhalt nach der Bürette gedrückt.

In zwei derartigen Sammelröhren aufbewahrter Wasserstoff, der durch alkalische Pyrogalllösung sauerstofffrei gemacht war, zeigte auch nach 24 Tagen keine Spur Sauerstoff bei Untersuchung in einer Phosphorpipette. — Man findet jetzt auch Gassammelröhren mit Hähnen an den Rohrstützen, deren Dichtigkeit jedoch fraglich bleibt.

Weitgehende Sicherheit gegen Gasentweichung und Zertrümmerung bieten nach O. Pfeiffers Erfahrung gewöhnliche Medizingläser von 150 ccm Inhalt, die mit weichen Kautschukstopfen verschlossen werden. Zur Füllung mit Gas wird ein solches Sammelgefäß erst spundvoll mit Wasser gefüllt,

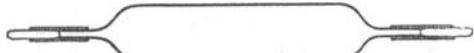


Fig. 7. Gassammelröhre.

mit dem Hals unter Wasser getaucht und daselbst durch Einführung eines Schlauches mit dem zu prüfenden Gase gefüllt und wieder gut verstöpselt. Das Sperrwasser wird vorher zweckmäßig ganz schwach angesäuert und mit dem zu prüfenden Gase gesättigt (vgl. Seite 45). Wenn das Gas nicht unter eigenem Druck zuströmt, so kann es mittels einer Kautschukpumpe angesaugt und weitergepreßt werden. Zur Entnahme der Gasprobe aus der Flasche am Orte der Untersuchung dient die Anordnung nach Fig. 8. Die Wanne *a* ist hergestellt aus einer Literflasche, deren Boden vom Glasbläser abgesprengt wurde. Sie wird mit der Ableitungsröhre *b* durch Schlauchstück *c* mit der Gasmeßröhre verbunden, als welche beispielsweise die Bürette *d* nach S. 59 gezeichnet ist. Die Wanne wird nun bis etwa 2 cm über das Ableitrohr *b* mit Sperrwasser gefüllt. Von der Bürette aus wird auch die Leitung *c* und *b* vollkommen gefüllt. Jetzt wird die Gassammelflasche *e* in Kopfstellung in die Wanne getaucht, nach Herausziehen des Stopfens über die Zuleitungsröhre gebracht und soweit niedergetaucht, daß die Röhre *b* in den Gasraum reicht. Das Gas kann jetzt ohne weiteres nach der Bürette *d* übergeführt werden. — Zur Erprobung der Dichtigkeit wurden 3 derartige Gassammelflaschen mit Wasserstoff gefüllt, der vorher sauerstofffrei gemacht war. Nach einer Aufbewahrungszeit von 24 Tagen wurde der Gasinhalt in der Phosphorpipette auf Sauerstoff geprüft; solcher war auch nicht in Spuren nachzuweisen.

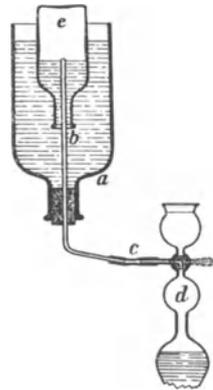


Fig. 8. Überführung des Gases aus der Probeflasche nach der Bürette.

Zur Ausführung ist daran zu erinnern, daß die volumetrische Analyse von Gasgemischen in erster Linie beruht auf der aufeinanderfolgenden Hinwegnahme der Einzelbestandteile durch geeignete Absorptionsmittel und Zurückmessen der hinterbleibenden Reste; auf solche Weise werden Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, meist auch Kohlenoxyd, manchmal auch Wasserstoff bestimmt. Wo das Absorptionsmittel fehlt wie für Methan, meist auch zur Bestimmung von Wasserstoff, manchmal

auch von Kohlenoxyd, werden erst diese Bestandteile irgendwie zur Verbrennung gebracht, und man schließt auf ihr ursprüngliches Volumen aus der eingetretenen Kontraktion bzw. des Verbrennungskohlendioxyds — Stickstoff wird meist als nicht reaktionsfähiger Rest in Rechnung gesetzt.

Das Messen der Gasvolumina erfolgt in geeigneten Büretten. Die Reaktionen werden entweder gleichfalls in der Bürette vorgenommen, wie bei der Buntaschen Apparatur, oder es dienen dazu besondere Pipetten, in die das Gas aus dem Meßraum hinübergeführt wird, um nach der Behandlung mit dem Reagens wieder in die Bürette zurückgebracht zu werden.

Eine bemerkenswerte Zusammenfassung und Kritik „Über exakte gasanalytische Methoden“ ist von Ott im Journ. f. Gasbel. 63, 198, 213, 246, 267; 1920 veröffentlicht, auf die im Nachstehenden öfter zurückgegriffen wird.

## II. Bestimmung der Gase durch Absorption.

Absorptionspipetten von der älteren Form (nach Hempel) für flüssige und feste Reagenzien sind bereits Bd. I, S. 324ff. beschrieben worden. Ihre Anwendung bedingt, wenn das Absorptionsmittel selbst die Sperrflüssigkeit bildet, durch den schädlichen Raum der Zuleitungscapillare einen kleinen Analysenfehler, der sich aber sehr vergrößern

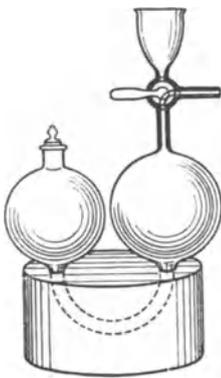


Fig. 9. Gaspipette für Flüssigkeit (Pfeiffer).

kann, wenn nur kleine Gasmengen in Arbeit genommen werden und sich die Operationen häufen. O. Pfeiffer vermeidet denselben mittels der Fig. 9 abgebildeten Pipette, die an Stelle der langen Zuleitungscapillaren nur einen kurzen Hals mit einem Hahngehäuse trägt, von dem sich seitlich der Rohrstopfen für Zu- und Ableitung des Gases und nach oben ein Aufsatztrichterchen fortsetzen. Der Hahnschlüssel hat eine Winkelbohrung von 90°, so daß man den Rohrstopfen nach Belieben mit der Pipette oder mit dem Aufsatztrichter in Verbindung setzen kann. Letzteres geschieht vor Beginn des Versuches, um den schädlichen Raum der Leitung zwischen Bürette und Pipette vom Aufsatztrichter aus mit Wasser füllen zu können, sowie umgekehrt, wenn man das Gas nach der Reaktion wieder in die Bürette zurückführt. Die Anwendung des Apparates soll geeigneten Orts noch ausführlicher erklärt werden. Es kommen 3 derartige Pipetten in Frage: eine solche mit Laugenfüllung für Kohlendioxydabsorption, eine andere mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser für die gesamten schweren Kohlenwasserstoffe und eine dritte mit Nickellösung für Benzoldampf.

Die oft noch übliche Aufrüstung des Pipettenkörpers auf Rahmen aus Holz oder Metall hat den Nachteil, daß leicht Spannungen entstehen, die eine Zertrümmerung des Apparates, namentlich beim Schüt-

teln, veranlassen können. Eine zwanglose und doch sehr zuverlässige Befestigung bietet die Einbettung des Glaskörpers in einer Blechwanne mittels Paraffingusses<sup>1)</sup>.

Über Absorptionsmittel ist folgendes zu bemerken.

#### a) Kohlendioxyd.

Absorption durch Ätzlauge (Kalilauge 1 : 2). Die Reaktion ist schon nach 1 Minute dauernder Berührung des Gases mit der Flüssigkeit beendet; Schütteln nicht erforderlich.

#### b) Gesamte schwere Kohlenwasserstoffe (Äthylen und Benzol nebst Homologen, $C_nH_m$ ).

Absorption durch rauchende Schwefelsäure (Nordhäuser Vitriolöl). Die Reaktion geht langsam vor sich; es ist 5 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich. Der Absorptionsgasrest enthält Dämpfe von Schwefeldioxyd und von Pyroschwefelsäure, die durch Nachbehandlung mittels Ätzlauge entfernt werden müssen, da sonst Fehler bis zu 0,5% entstehen. Ott (Journ. f. Gasbel. 63, 203; 1920) hält, gestützt auf Treadwell, die Gegenwart der Dämpfe für unbedenklich, jedoch liegen Analysenbelege nicht vor. Das Mittel wirkt nur bei höchster Konzentration sicher; an der Luft soll die Säure Dämpfe ausstoßen, in der Kälte soll sie Pyroschwefelsäure krystallinisch ausscheiden. — Ein angenehmeres Absorptionsmittel ist Bromwasser, Wasser mit Brom bis zur Sättigung geschüttelt und abgehoben. Bei Verwendung in Pipetten kann man auch direkt etwas Brom hinzufügen, das bei gelegentlichem Schütteln die Füllung gesättigt erhält. Die Gasabsorption verlangt 3 Minuten langes Schütteln; es folgt eine Nachbehandlung des Gases mit Lauge zur Hinwegnahme der Bromdämpfe. Die Absorption ist vollständig (Journ. f. Gasbel. 39, 804; 1896).

#### c) Dampfförmige schwere Kohlenwasserstoffe (Benzol usw.).

Zur gesonderten Absorption und volumetrischen Bestimmung von Benzoldampf empfehlen Hempel und Dennis (Journ. f. Gasbel. 34, 414; 1891) konz. Alkohol in kleinen Mengen.

Der letztgenannte hat jedoch selbst in Gemeinschaft mit O'Neill später (Journ. Chem. Soc. 1903, 503) die Unzuverlässigkeit des Verfahrens nachgewiesen und empfiehlt dagegen zur Benzolabsorption ammoniakalische Nickelnitratlösung (16 g Salz zu lösen in 180 ccm Wasser mit 2 ccm konz. Salpetersäure, dann Eingießen in 100 ccm Salmiakgeist spez. Gew. 0,908). Die Absorption erfordert 3 Minuten dauerndes Schütteln. Nach derselben hat man noch die Ammoniakdämpfe mit Säure auszuwaschen. Die Ergebnisse sind befriedigend, was insbesondere auch Stavorinus feststellte (Het Gas 1905, 554). Später glaubten Dennis und Carthy (Journ. f. Gasbel. 51, 1034; 1908; auch 55, 891; 1912) gefunden zu haben, daß die Gegenwart von

<sup>1)</sup> Die Pipetten werden angefertigt von Dr. H. Göckel, Berlin NW 6.

Cyan im Leuchtgas zum Gelingen des Versuches notwendig sei. Sie empfehlen daher Anfertigung einer ammoniakalischen Nickelcyanidlösung wie folgt: 50 g Nickelsulfat werden in 75 ccm Wasser aufgelöst, desgleichen 25 g Cyankalium in 40 ccm Wasser und 125 ccm Salmiakgeist (spez. Gewicht 0,91). Die beiden vermengten Flüssigkeiten werden zur Abscheidung von Kaliumsulfat 20 Minuten lang auf 0° abgekühlt, dann nach dem Abgießen mit einer Auflösung von 18 g Citronensäure in 10 ccm Wasser vermischt, nochmals 10 Minuten lang gekühlt, abgegossen und mit 2 Tropfen Benzol versetzt. — Die Entfernung der Ammoniakdämpfe im Gasrest soll Schwierigkeiten verursachen, was Pfeiffer jedoch nicht bestätigt fand. Dagegen haben Hardwig und Taylor (Ref. im Journ. f. Gasbel. 54, 41; 1911 nach Journ. Ind. Eng. Chem.) durch genauen Vergleich mit dem Verfahren von O. Pfeiffer (S. 59) festgestellt, daß eine Absorptionsdauer von 2 Minuten nicht überschritten werden darf.

#### d) Gasförmige schwere Kohlenwasserstoffe (Äthylen und Homologe).

Ein Vorschlag Berthelots (Compt. rend. 83, 1255), das Äthylen mittels Bromwassers und sodann das Benzol mittels rauchender Salpetersäure zu absorbieren, hat sich nach übereinstimmenden Urteilen von C. Winkler (Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 282), Drehschmidt (Post, Chem.-techn. Analyse, II. Aufl., 1, 108) und Treadwell und Stokes (Ber. 21, 31; 1888) als verfehlt erwiesen. Es kann nur der Weg in Frage kommen, daß man zuerst die dampfförmigen schweren Kohlenwasserstoffe nach c) und sodann die übriggebliebenen gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe mittels Bromwassers nach b) bestimmt.

Schon Drehschmidt machte in dem 1891 herausgegebenen III. Bd. von Muspratts Techn. Chemie 4. Aufl., S. 1146 darauf aufmerksam, daß in Gasgemischen bei Abwesenheit von Kohlenoxyd das Äthylen nebst Homologen Wasserstoff unter Bildung von Äthan addiert, wenn man es damit über Palladiumschwamm leitet, der mit Wasserstoff gesättigt war (nach de Wilde, Ber. 7, 353; 1874). Er hält jedoch auch das Benzol an der Wasserstoffaddition für beteiligt und will nun aus der gesamten Volumabnahme und dem besonders zu bestimmenden Gesamtvolumen der schweren Kohlenwasserstoffe die Volumina der beiden Gruppen berechnen.

Unabhängig davon haben Harbeck und Lunge (Zeitschr. f. anorg. Chemie 16, 27; 1898) die Wasserstoffaddition des Äthylens bestätigt, dabei aber im Gegensatz zu Drehschmidt nachgewiesen, daß Benzoldampf keinen Wasserstoff aufnimmt, was die Scheidung der beiden Gruppen noch vereinfachen würde. Leider knüpft sich auch dies, wie die genannten Autoren selbst nachgewiesen und näher erklärt haben, an die Abwesenheit von Kohlenoxyd, welcher Fall eben bei brennbaren Industriegasen nicht vorkommt. Es sei daher nur auf die Originalschrift hingewiesen. — Eine einwandfreie getrennte Bestimmung dieser Gase auf volumetrischem Wege gibt es also zurzeit nicht; hier weist der Weg nach der Kondensationsgasanalyse (S. 65).

## e) Kohlenoxyd.

Absorption durch Kupferchlorür in ammoniakalischer oder salzsaurer Auflösung, nach dem Vorgang  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Zur Herstellung der sauren Lösung bringt man 35 g käufliches Kupferchlorür, das stets Chlorid enthält, in einer Flasche mit  $\frac{1}{4}$  l konz. Salzsäure zusammen, stellt ein Stück Kupferdrahtnetz in die Flüssigkeit und überläßt diese unter Luftabschluß sich selbst solange, bis sie farblos geworden ist. Die klar abgegossene Flüssigkeit, die sich in Berührung mit der Luft alsbald wieder färbt, wird am besten in kleine Flaschen verteilt.

Die ammoniakalische Lösung gewinnt man aus der vorherbeschriebenen, durch Eingießen der klaren salzsauren Flüssigkeit in ein etwa  $1\frac{1}{2}$  l Wasser enthaltendes Standglas, wodurch zunächst reines, weißes Chlorür abgeschieden wird, das man absitzen läßt. Nach etwa 24 Stunden gießt man das überstehende Wasser ab und fügt  $\frac{1}{4}$  l Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,91) hinzu, in der sich das Kupferchlorür auflöst. — Durch Haltbarkeit zeichnet sich nach Kropf (Zeitschr. f. angew. Chemie 30, 177; 1917) eine Lösung aus, die man erhält durch Schütteln von 200 g Kupferchlorür mit 750 ccm Wasser und 250 g Chlorammon, sowie Vermischen mit einem Drittel Raumteil Ammoniakflüssigkeit.

Bei Aufbewahrung der Lösungen in Pipetten ist darauf zu achten, daß die Luft keinen unnötigen Zutritt erhält.

Die Absorption des Kohlenoxyds geht ziemlich träge vor sich; es ist mindestens 5 Minuten anhaltendes Schütteln erforderlich; die Dämpfe sind durch Nachwaschen zu beseitigen. Drehschmidt (Ber. 20, 2752; 1887; 21, 2158; 1888) hat zuerst die Wahrnehmung gemacht, die von anderen bestätigt wurde, daß beim Schütteln einer bereits Kohlenoxyd enthaltenden Kupferchlorürlösung mit ärmeren Gasen Kohlenoxyd wieder abgegeben wird; dementsprechend ist bei Anwendung solcher alten Lösungen die Absorption eine mangelhafte, ja man erhält unter Umständen nach der Behandlung mit Kupferchlorür eine Volumzunahme. Ammoniakalische Lösung ist in dieser Hinsicht der salzsauren vorzuziehen. Man gebrauche also bei Anwendung von Pipetten mindestens 2 Apparate, den einen mit schon öfter benutzter Lösung zur Absorption der Hauptmenge, den andern nur zur Absorption der letzten Reste von Kohlenoxyd. Das Verfahren vereinfacht sich, wo man stets frische Lösung anwendet, wie bei Behandlung des Gases in Büretten, deren Reagenz gewechselt wird wie bei der Arbeitsweise nach Drehschmidt (S. 54), oder in der Bürette selbst. Wie Ott (Journ. f. Gasbel. 63, 205; 1920) nachwies, ist selbst nach 4- bis 6facher Behandlung noch nicht alles Kohlenoxyd entfernt, und es ist nur mit einem Ausgleich durch Lösung anderer Gasbestandteile zu rechnen, wenn die Ergebnisse dennoch stimmen. Kropf (Zeitschr. f. angew. Chemie 30, 177; 1917) tritt jedoch unbedingt für die Zuverlässigkeit der Bestimmung ein, wenn mit 3 Büretten gearbeitet wird, deren

ersten beiden mit salzsaurer, die letzte mit ammoniakalischer Lösung gefüllt sind.

Gelbes Quecksilberoxyd oxydiert Kohlenoxyd nach Moser und Schmidt (Zeitschr. f. analyt. Chemie 53, 217; 1914) quantitativ, wenn man das Gasgemisch durch eine mit dem Reagens gefüllte und auf 100° erhitze U-Röhre mit einer Geschwindigkeit von 100 ccm in 25 Minuten hindurchleitet. Auch Wasserstoff nimmt an der Oxydation teil, Methan jedoch nicht.

Oxydation durch Jodsäure nach Smits, Raken und Meerum (Zeitschr. f. angew. Chemie 13, 1002; 1900). Leitet man ein Gasgemisch, aus dem schon CO<sub>2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> und O entfernt sind, über Jodsäure, die man in einem Röhrchen auf 150 bis 180° erhitzt, so wird dabei Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert:  $J_2O_5 + 5 CO = 5 CO_2 + J_2$ ; sein Volumen bestimmt man durch nachfolgende Absorption in der Laugenpipette. — Die Reaktion verläuft träge, ausscheidendes Jod führt leicht zu Verstopfungen, und es bedarf wegen des freien Raumes in der J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Röhre umständlicher Korrekturen. Doch loben Gautier und Clausmann (Bull. de la Soc. chim., 11, 513) dieses Verfahren, das überaus genau und dazu geeignet sein soll, die letzten Spuren Kohlenoxyd, die sich der Absorption entziehen, und die auch bei der Explosion (vgl. den folgenden Abschnitt III b,<sub>1</sub>) nicht vollkommen verbrannt werden sollen (?), zu bestimmen. Gleichfalls auf Oxydation beruht die Anwendung von Silberoxyd ( $Ag_2O + CO = Ag_2 + CO_2$ ), zuerst von Nesmjelov (Zeitschr. f. analyt. Chemie 48, 15; 1909) vorgeschlagen. Glaser (Feuerungstechnik 1918, 150) fällt das Präparat bei niedriger Temperatur und füllt es nach Trocknung und Körnung in den einen Schenkel eines U-Rohres, während der andere Natronkalk enthält. Durch Überleiten des Gases mit bis zu 30% CO-Gehalt geht die Absorption in 5 bis 14 Minuten vonstatten.

### f) Sauerstoff.

Am bekanntesten ist die Absorption durch alkalisches Pyrogallol. Ott (Journ. f. Gasbel. 63, 204; 1920) bevorzugt die Mischung von 1 Volumen 25proz. Pyrogallollösung mit dem 5- bis 6fachen Volumen konz. Kalilauge (3 : 2). Sie ist unter Luftabschluß aufzubewahren. Die Reaktion ist durch 5 Minuten langes Schütteln zu unterstützen. Die von einigen Analytikern behauptete Kohlenoxydgasbildung aus der Lösung wurde von Hempel (Ber. 18, 278; 1885) widerlegt.

Franzen (ebenda, 39, 2069; 1906) empfahl als Absorptionsmittel alkalische Natriumhydrosulfitlösung (50 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in 250 ccm Wasser, dazu 40 ccm Natronlauge 5 : 7). Henrich (ebenda 48, 2006; 1915) bevorzugt eine mit dem Äquivalent Kalilauge vermischte Lösung mit dem Erfolg wesentlich verkürzter Absorptionszeit. Der vorgenannte Verfasser fand auch im Triacetyloxyhydrochinon ein wirksames Absorptionsmittel für Sauerstoff (Zeitschr. f. angew. Chemie 29, 149; 1916). 20 g desselben werden im Erlenmeyer-Kolben mit etwas Wasser aufgeschwemmt und mit 40 g KOH in 80 ccm Wasser versetzt; unter

Luftabschluß wird Wasserstoff hindurchgeleitet und erwärmt, wobei das Triacetylderivat verseift wird. Das Reagens wird in der Pipette mit Wasser verdünnt. Luftsauerstoff wird bei tüchtigem Schütteln schon in  $\frac{1}{2}$  Minute vollkommen aufgenommen. In einer Pipette für feste Substanzen (vgl. Fig. 10), die mit Eisendrahtnetzröllchen beschickt ist, zur Vergrößerung der Wirkungsfläche der Lösung, vollzieht sich die Absorption bei 3 Minuten langem ruhigen Stehen.

Das wirksamste und eleganteste Absorptionsmittel für Sauerstoff ist zweifellos gewöhnlicher, gelber Phosphor. Er wird in Gestalt dünner Stengelchen in der Fig. 10 abgebildeten Pipette von O. Pfeiffer untergebracht, indem man den zylindrischen Körper durch den unten angesetzten, mittels Stopfens verschließbaren Hals möglichst vollpackt. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Die Reaktion vollzieht sich ohne jegliche Bewegung der Pipette bei mittlerer Temperatur innerhalb 3 Minuten sicher. Sie wird sichtbar durch das Auftreten dichter Phosphorsäurenebel, die im Dunkeln leuchten. Bei Temperaturen etwa unter  $14^{\circ}\text{C}$  bedarf es geringer Erwärmung zur Einleitung der Reaktion; es genügt hierzu meist, den Pipettenkörper von beiden Seiten her mit den Handflächen kurze Zeit zu umfassen. Hemmungen der Reaktion, die sich gleichfalls durch Erwärmung (mit warmem Wasser) beheben lassen, beobachtete Verf. bisweilen bei der Untersuchung von Explosionsgasresten. Der Phosphorsäurenebel verschwindet allmählich; doch übt die Anwesenheit eines längere Zeit sich haltenden Schleiers keinen Einfluß auf das Ergebnis der Ablesung aus, desgleichen ist auch die Tension des Phosphordampfes<sup>1)</sup> ohne Belang. — Verhindert wird die Reaktion durch die Anwesenheit selbst von Spuren gewisser Gase und Dämpfe, so durch schwere Kohlenwasserstoffe, Phosphorwasserstoff, Weingeist, Ammoniak. Die Sauerstoffbestimmung in Gasgemischen hat daher zunächst die Beseitigung der schweren Kohlenwasserstoffe zur Voraussetzung. — Bei sehr sauerstoffhaltigen Gasgemischen nimmt die Reaktion merkwürdigerweise einen trägen Anfang, um dann aber um so energischer und mitunter explosionsartig zu verlaufen. — Die Phosphorpipette ist im Dunkeln aufzubewahren, um die Bildung der nicht wirksamen amorphen Modifikation des Phosphors hintanzuhalten. Im übrigen ist die Wirkungsdauer praktisch unbegrenzt.

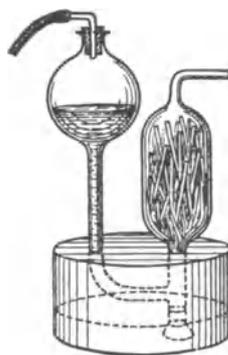


Fig. 10. Phosphorpipette (Pfeiffer).

### g) Wasserstoff.

Absorption durch Palladiumschwarz (erhalten durch Reduktion von Palladiumchlorür mit Alkohol in alkalischer Lösung) nach Hempel (Gasanalytische Methoden, IV. Aufl., S. 162); vgl. Bd. I, S. 326. Das in einer Röhre auf  $100^{\circ}$  erhitzte Metallpulver verdichtet den Wasser-

<sup>1)</sup> Über dessen Nachweis vgl. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. **42**, 211; 1899.

stoff; doch wird die Reaktion verhindert durch Gegenwart von Kohlenoxyd, Benzol, Alkohol. Da die im Röhrechen eingeschlossene Luft mitverbrennt, so muß ihr Volumen ein für allemal festgestellt werden. Die Methode kommt zur Wasserstoffbestimmung kaum noch in Anwendung, daher dieser Hinweis genügen mag.

Palladiumsol. Nach Paal und Gerun (Ber. 41, 808; 1908) absorbiert das Hydrosol des Palladiums Wasserstoffgas bis zum 3000fachen seines Volums. Zur Wiederbelebung muß man das Reagens an der Luft stehen lassen. Das machen Paal und Hartmann (ebenda, 43, 243; 1910) entbehrlich durch Verwendung einer Auflösung von 2,44 g Palladiumsol<sup>1)</sup> mit 2,74 g Natriumpikrat in 130 ccm Wasser. Die Pikrinsäure wirkt hier als Oxydationsmittel. Die in einer Art Hempel-Pipette anzuwendende Flüssigkeit ist außer Gebrauch vor Licht und Luft zu schützen. Zur Absorption des Wasserstoffs, die auch ohne Schütteln in 10 Minuten vor sich geht, bedarf es erst der Entfernung aller übrigen absorbierbaren Gase, zweckmäßig auch des Kohlenoxyds.

Nach Hempel (Zeitschr. f. angew. Chemie 25, 1843; 1912) erschöpft sich die Wirksamkeit des Absorptionsmittels sehr bald; es sollte daher nur durch Mischen der beiden Reagenzien kurz vor dem Versuch hergestellt werden.

Aktivierter Chloratlösung. In gleicher Weise wirkt nach Hofmann und Schneider (Ber. 46, 1666; 1913; 49, 1650; 1916) ein Gemisch von 35 g Natriumchlorat, 5 g Natriumbicarbonat, 0,05 g Palladiumchlorür und 0,02 g Osmiumdioxyd in 250 ccm Wasser als Füllflüssigkeit einer Pipette für feste Reagenzien, in die man platierte Tonstäbe gepackt hat. Die Stäbe werden vorbereitet durch Eintauchen in 5proz. Platinchloridlösung und Ausglühen.

Die Absorption durch Nickelpulver in Natriumoleatlösung wird von Boßhard und Fischli (Zeitschr. f. angew. Chemie 28, 365; 1915) empfohlen.

Die Reihenfolge der Anwendung von Absorptionsmitteln hat sich sinngemäß danach zu richten, daß keines der Mittel dem andern vorgeht. Aus Gasgemischen entfernt man daher z. B. erst das Kohlendioxyd mit Lauge, dann die dampfförmigen schweren Kohlenwasserstoffe mit Nickellösung, dann die gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser, dann den Sauerstoff mittels alkalischem Pyrogallol oder Phosphor, dann das Kohlenoxyd mittels Kupferchlorürlösung und schließlich etwa noch den Wasserstoff durch Palladiumschwarz.

### III. Bestimmung der Gase durch Verbrennung.

Von den brennbaren Gasen ist Methan der Absorption völlig unzugänglich; es muß stets durch Verbrennung bestimmt werden. In den meisten Fällen geschieht auch die Bestimmung des Wasserstoffs,

<sup>1)</sup> 61,63proz. Lösung; erhältlich bei Kalle & Co., Biebrich a. Rh.

häufig auch diejenige des Kohlenoxyds durch Verbrennung. Die gewöhnliche Art der Verbrennung erfolgt, nach Zumischung von elementarem Sauerstoff bzw. Luft, entweder durch Explosion oder durch langsame Verbrennung über erwärmten Platinmetallen, wobei der gasförmige Sauerstoff in Verbindung mit freiem oder an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff als tropfbar flüssiges Wasser verschwindet, während der Kohlenstoff in Kohlendioxyd übergeht.

### a) Volumänderungen bei der Verbrennung, Verbrennungskohlendioxyd.

Das gesuchte Volumen der brennbaren Gase steht in bestimmter Beziehung zu der eingetretenen Kontraktion ( $c$ ), zum gebildeten Verbrennungskohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ), das durch Absorption leicht bestimmbar ist, bzw. zu der Summe der Wasserstoffkontraktion + Kohlendioxyd (Gesamtkontraktion  $C$ ). Die volumetrischen Beziehungen sollen durch folgende Übersicht veranschaulicht werden; bei der bildlichen Darstellung der Volumveränderungen zeigen die punktiert eingefaßten Flächen die durch Kontraktion  $c$  verschwundenen Volumina an, die schraffierten Flächen das gebildete Verbrennungskohlendioxyd.

	Verbrennungsformel	bildlich	Der Kontraktion entspricht	daher	1 Vol. $\text{CO}_2$ entspr.	Gesamtkontraktion ( $c + \text{CO}_2$ )	Nach der Gesamtkontraktion $C$ entspricht	
Wasserstoff	$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol.		3 Vol.	2 Vol.	$\frac{2}{3} c$	—	3 Vol.	$\frac{2}{3} C = \text{H}$
Kohlenoxyd	$2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$ 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol.		1 Vol.	2 Vol.	$2 c$	1 Vol.	3 Vol.	$\frac{2}{3} C = \text{CO}$
Methan	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 1 Vol. 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol. 1 Vol.		2 Vol.	1 Vol.	$\frac{1}{2} c$	1 Vol.	3 Vol.	$\frac{1}{3} C = \text{CH}_4$

Die Raummengen verhalten sich also wie folgt:

$$\begin{aligned}
 \text{H} &= - = \frac{2}{3} c = \frac{2}{3} C; & c &= - = \frac{2}{3} \text{H} & C &= \frac{3}{2} \text{H} \\
 \text{CO} &= \text{CO}_2 = 2 c = \frac{2}{3} C; & c &= \frac{1}{2} \text{CO}_2 = \frac{1}{2} \text{CO} & C &= \frac{3}{2} \text{CO} \\
 \text{CH}_4 &= \text{CO}_2 = \frac{1}{2} c = \frac{1}{3} C; & c &= \frac{1}{2} \text{CO}_2 = \frac{1}{2} \text{CH}_4 & C &= 3 \text{CH}_4
 \end{aligned}$$

Hat man nur mit der Gegenwart von einem der brennbaren Gase in Gemischen zu rechnen, so bleibt für  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}$  die Wahl, das Volumen aus der Kontraktion  $c$ , der Verbrennungskohlendioxyd oder

aus der Gesamtkontraktion  $C$  abzuleiten. Wie leicht einzusehen, gibt die Beobachtung der letzteren die genaueren Werte, schon wegen der größeren Raummengen, mit welchen gerechnet werden kann.

Für Gasgemische mit 2 oder den 3 brennbaren Gasen kompliziert sich die Berechnung entsprechend.

**Wasserstoff neben Kohlenoxyd.** Wasserstoff bedingt für sich  $\frac{2}{3}c$ . Vom gefundenen  $c$  ist aber noch die durch Kohlenoxyd bedingte Kontraktion abzuziehen; diese beträgt die Hälfte des Verbrennungskohlendioxyds; daher

$$H = (c - \frac{1}{2} \text{CO}) \frac{2}{3}.$$

Die Kohlenoxydgasmenge ergibt sich aus dem Verbrennungskohlendioxyd:

$$\text{CO} = \text{CO}_2.$$

Beispiel (Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff):

Gasgemisch	=	21,1 ccm
Zugefügte Luft	=	97,5 „
zusammen		118,6 ccm
Nach der Verbrennung	=	102,1 ccm; Kontraktion $c = 16,5$ ccm.
Nach der $\text{CO}_2$ -Absorption	=	97,7 ccm; Kohlendioxyd = 4,4 ccm
	$H = (16,5 - \frac{1}{2} \cdot 4,4) \frac{2}{3} =$	9,35 ccm;
	$\text{CO} =$	4,4 ccm.

Faßt man jedoch, nach Absorption des Verbrennungskohlendioxyds, die Gesamtkontraktion  $C (= c + \text{CO}_2)$  ins Auge, so bleibt natürlich das Volum des CO gleich dem der  $\text{CO}_2$ . Dagegen wird das Volum von

$$H = \frac{2}{3} C - \text{CO}_2^1).$$

Angewendet auf unser Beispiel beträgt die

Kontraktion $c$	=	16,5 ccm
Kohlendioxyd	=	4,4 „
Gesamtkonzentration $C$	=	20,9 ccm
$H = \frac{2}{3} \cdot 20,9 - 4,4 =$		9,53 ccm;
$\text{CO} =$		4,4 ccm.

**Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan** in Gemischen setzen zur Bestimmung der Einzelbestandteile die Kenntnis ihres Gesamtvolums  $V = H + \text{CO} + \text{CH}_4$  („verbrennlicher Bestandteil“) voraus, was bei den technischen Gasgemischen in erster Linie die Ermittlung des Stickstoffgehaltes als begleitenden Bestandteils bedingt. Die Bestimmung geht aus von dem bekannten Stickstoffgehalt  $N_1$  der für die Verbrennung hinzugefügten Luft, nämlich Luftvolumen mal 0,7905. Nach der Verbrennung, der Absorption des Kohlendioxyds und des überschüssigen Luftsauerstoffs hinterbleibt ein Stickstoffvolumen  $N_2$ , das mindestens ebenso groß ist wie  $N_1$ . Ein Unterschied  $N_2 - N_1$  zeigt den

<sup>1)</sup> Nach der ersten Gleichung ist  $H = (c - \frac{1}{2} \text{CO}_2) \frac{2}{3}$ ; nun ist  $C = c + \text{CO}_2$ , also  $c = C - \text{CO}_2$ , daher  $H = (C - \text{CO}_2 - \frac{1}{2} \text{CO}_2) \frac{2}{3} = (C - \text{CO}_2) \frac{2}{3} = \frac{2}{3} C - \text{CO}_2$ .

im angewandten Gasmengenge  $R$  vorhandenen Stickstoff  $N$  an, woraus sich ergibt das Volumen der

a) verbrennlichen Gase  $V = R - N$ .

b) Wasserstoff. Da andererseits  $V = H + CO + CH_4$  (s. o.), so ist

$$H = V - (CO + CH_4).$$

Da ferner das Volumen des gesamten Verbrennungskohlendioxyds  $CO_2 = CO + CH_4$  ist, so ergibt sich durch Einsatz

$$H = V - CO_2.$$

c) Kohlenoxyd. Addiert man die Gesamtkontraktionen, so ist

1.  $C = \frac{3}{2}H + \frac{3}{2}CO + 3CH_4$  (S. 35), und hieraus:

2.  $H = \frac{2}{3}C - CO - 2CH_4$ . — Da nun (s. o.):

3.  $V = H + CO + CH_4$ , und hieraus

3a.  $CO = V - H - CH_4$ , so ergibt der Ersatz von  $H$  nach 2:

$$\begin{aligned} 4. \quad CO &= V - (\frac{2}{3}C - CO - 2CH_4) - CH_4 \\ &= V - \frac{2}{3}C + (CO + CH_4). \end{aligned}$$

Nun ist aber  $(CO + CH_4) = CO_2$  (s. unter b), also

$$CO = V - \frac{2}{3}C + CO_2.$$

d) Methan. Nach c 3 ist  $CH_4 = V - H - CO$ . Durch Ersatz von  $H$  nach c 2 ergibt sich:

$$\begin{aligned} CH_4 &= V - (\frac{2}{3}C - CO - 2CH_4) - CO \\ &= V - \frac{2}{3}C + 2CH_4 \end{aligned}$$

$$CH_4 = \frac{2}{3}C - V.$$

(Vgl. das Rechnungsbeispiel mit näherer Ausführung S. 63).

Wenn man bezeichnet mit

Volum I = Gasrest ( $R$ ) + Luft,

„ II = Rest nach der Explosion,

„ III = „ „ Absorption der Verbrennungs- $CO_2$ ,

„ IV = „ „ „ des überschüssigen O,

so ergibt sich hieraus

$$C = \text{Volum I} - \text{Volum III},$$

$$CO_2 = \text{„ II} - \text{Volum III},$$

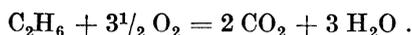
$$N_2 = \text{„ IV},$$

$$N = N_2 - N_1 \text{ (dabei: } N_1 = \text{Luft} \cdot 0,7905),$$

$$V = R - N.$$

**Äthan neben Methan.** Beide zusammen bilden den brennbaren Bestandteil  $V_1 = CH_4 + C_2H_6$ . Ist noch Wasserstoff zugegen, so ist  $V_1 = V - H$ .

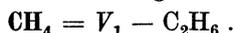
Während Methan bei der Verbrennung ein gleiches Volumen  $CO_2$  bildet, ist die volumetrische Gleichung für Äthan:



Hat man also beide Kohlenwasserstoffe ( $V_1$ ) zusammen, so ergibt die Verbrennung ein größeres Volumen  $\text{CO}_2$ , und es entspricht dem Überschuß nach vorstehender Gleichung ein gleiches Volumen Äthan:



und nach der erstgenannten Gleichung ist



## b) Methoden der Verbrennung.

### 1. Explosion.

Die für die meisten Fällen einfachste, doch nicht immer anwendbare Art der Verbrennung besteht in der Explosion des brennbaren Gasgemisches mit elementarem oder Luftsauerstoff. Den Explosionsraum gibt

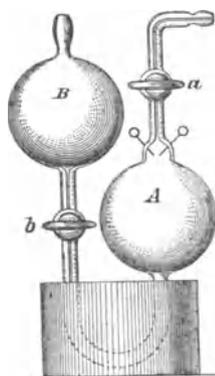


Fig. 11. Explosionspipette (Pfeiffer).

gibt entweder die Meßbürette selbst ab, die zu diesem Zwecke mit Platinelektroden versehen ist (Buntesche Apparatur), oder eine besondere Explosionspipette nach Art der bereits Bd. I, S. 327 beschriebenen. Bei dieser ist Wasser als Sperrflüssigkeit durchaus ungeeignet, wenn man das Verbrennungskohlendioxyd bestimmen muß (wie in den meisten Fällen), weil unter dem Explosionsdruck ein Teil der  $\text{CO}_2$  verschluckt würde. Quecksilberfüllung bringt mancherlei Unbequemlichkeiten und verteuert den Apparat erheblich. Eine Explosionspipette mit Wasserfüllung von O. Pfeiffer (Fig. 11), Chem.-Ztg. 28, 686; 1904, vermeidet die  $\text{CO}_2$ -Absorption dadurch, daß man vor der Verbrennung die Wasserfüllung aus dem Explosionsraum A nach B fortsaugt, zu welchem Zwecke 2 Hähne a und b vorgesehen sind. Die Pipette dient besonders zur Leuchtgasanalyse nach

dem Verfahren des Verf. (s. dieses unter IV d) und unterscheidet sich demgemäß gegenüber den üblichen Pipetten noch durch erheblich geringeren Fassungsraum, der aber groß genug ist, um eine Bürettenfüllung Luft plus dem damit verbrennbaren Absorptionsgasrest bequem aufzunehmen. Durch Anordnung des Hahnes auch beim Gaseingang, an Stelle des sonst üblichen Schlauchverschlusses, wird der Apparat vor den für ihn gefährlichen Rückstößen bei der Explosion bewahrt, in welchem Sinne auch der kleinere Fassungsraum wirksam ist.

Zum bequemen Saugen an der Kugel B steckt man auf deren Tülle einen 20 cm langen Gasschlauch. Die Zündung erfolgt mittels eines Ruhmkorffschen Induktors kleinster Art (800 Windungen); als Stromquelle dienen Chromsäureelemente oder besser Akkumulatoren von zusammen 6 bis 8 V Spannung oder, unter Anschluß an die Stromleitung, ein sog. Klingeltransformator.

Um beim Rückströmen des Sperrwassers in den Explosionsraum A nach Öffnen des Hahnes b Fontänebildung zu vermeiden, gibt man in die verbindende U-Röhre einen Tropfen Quecksilber.

Es empfiehlt sich, den Sauerstoff- bzw. Luftüberschuß nicht zu groß zu nehmen. Für die überschlägige Berechnung der voraussichtlich notwendigen Mengen ist nach den S. 35 angegebenen Grundsätzen zu beachten, daß

1 Vol. Wasserstoff	erfordert	$\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff	bzw.	rund	2,5 Vol. Luft
1 „ Kohlenoxyd	„	$\frac{1}{2}$ „ „	„	„	2,5 „ „
1 „ Methan	„	2 „ „	„	„	10,0 „ „

Unterhalb gewisser Grenzen verbrennen jedoch kleine Mengen der Gase neben unverbrennlichen Gasen nicht. Unter Umständen läßt sich daher eine Explosion nur vermittelt elementaren Sauerstoffs bewirken, oder es muß sogar bei ungünstigen Verhältnissen durch Beimengung von Knallgas ein explosionsfähiges Gemisch erzeugt werden. Praktisch hat jedoch diese Weitläufigkeit kaum noch eine Bedeutung, da man ihr durch einfachere Verfahren, die noch besprochen werden sollen, aus dem Wege gehen kann.

Andererseits ist nach Bunsen bei Vorhandensein des günstigsten Explosionsgemisches (geringster Sauerstoffüberschuß) zu befürchten, daß sich auch Stickstoff an der Verbrennung beteilige. Seine Beobachtungen nach dieser Richtung beziehen sich allerdings nur auf Knallgasgemische, doch schreibt er ganz allgemein vor, daß man auf 100 Vol. nicht brennbares Gemisch nicht mehr als 26 bis 64 Vol. brennbares Gas (einschließlich dem nötigen Sauerstoff) anwenden solle. O. Pfeiffer bei Leuchtgasanalysen etwa 22 ccm des Absorptionsgasrestes ( $H + CH_4 + CO + N$ ) mit 110 ccm Luft zur Explosion, wonach auf 100 Vol. nicht brennbares Gas 52 Vol. brennbares Gas kommen, ohne daß sich abweichende Ergebnisse gegenüber der Explosion mit kleineren Gasresten oder gegenüber anderen Verbrennungsarten gezeigt hätten. Indessen glaubt doch Kropf (Zeitschr. f. angew. Chemie 30, 177; 1917) nachgewiesen zu haben, daß kleine Stickstoffmengen stets mitverbrennen, und er verwirft daher die Explosionsanalyse schlechthin.

## 2. Fraktionierte Verbrennung mittels Palladiums.

Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrennen leicht mit Luft an erwärmtem Palladium. Methan nimmt an der Verbrennung nicht teil, sofern die Temperatur auf mäßiger Höhe gehalten wird (vgl. insbesondere Brunck, Zeitschr. f. angew. Chemie 16, 695; 1903 sowie Winkler, ebenda 25, 1841; 1912). Hiervon macht man Gebrauch zur gesonderten Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenoxyd neben Methan (fraktionierte Verbrennung). Bei diesem Verfahren kommt namentlich zustatten, daß die Verbrennung selbst der kleinsten Raumengen der Gase neben großen Mengen indifferenten Gase vor sich geht. Das als Kontaksubstanz wirkende Palladium wird in Form von Draht oder Palladiumasbest in Haarröhrchen untergebracht, die als Verbindungsglied zwischen Meßbürette und einer mit Wasser gefüllten Pipette bzw. einer zweiten Bürette eingeschaltet werden. Die Verbrennungsgemische werden über das erwärmte Palladium geleitet, die Kontraktion bzw. das Verbrennungskohlendioxyd werden gemessen.

Palladiumdraht, zuerst von Bunte (Journ. f. Gasbel. 21, 263; 1878) vorgeschlagen, wird als etwa  $1\frac{1}{2}$  cm langes, sehr dünnes Drahtfädchen einmal zusammengebogen und in die Verengung einer in der Mitte ausgezogenen Röhre aus Kaliglas geschoben. Die weiteren Teile des Röhrchens werden zur Sicherung gegen etwaige Explosion mit Faserasbest leicht verstopft. Fig. 12 veranschaulicht die Anordnung in  $\frac{2}{3}$  natürlicher Größe. Die Erwärmung des Palladiums erfolgt mittels einer Weingeist- oder ganz kleinen Gasflamme. — Richardt (Journ. f. Gasbel. 47, 594; 1904) zeigt, daß bis  $450^\circ$  unter der katalytischen Wirkung des Palladiumdrahtes Methan nicht angegriffen wird (wie schon Haber nachgewiesen hatte). Über  $450^\circ$ , unter sichtbarer Rotglut, verbrennen bei längerer Berührungszeit schon merkliche Mengen von Methan, aber bei kurzer Berührungszeit selbst nicht bei  $600$  bis  $650^\circ$ . In beiden Fällen verbrennt der Wasserstoff vollständig, ohne bei vorsichtigem Überleiten die Verbrennung des Methans zu beeinflussen. Äthan verhält sich ähnlich wie Methan. (Äthylen beginnt schon bei  $300^\circ$  zu verbrennen, vollständig aber verbrennt es erst bei



Fig. 12. Palladiumdraht-Röhrchen.

Temperaturen, bei denen Methan und Äthan schon angegriffen werden.) Will man den Wasserstoff allein verbrennen, so erhitzt man mittels eines Kleinbrenners die Palladiumdrahtcapillare, bis

die Flamme eben anfängt, die Kalium- oder Natriumfärbung zu zeigen (d. i. bei  $550$  bis  $600^\circ$ ), und leitet das Gasgemisch einmal oder allenfalls zweimal schnell hindurch. Der Draht soll dabei nicht erglühen.

Palladiumasbest, von Cl. Winkler (Technische Gasanalyse, S. 86) für die fraktionierte Verbrennung eingeführt, wird auf folgende Weise bereitet. Man reduziert aus  $1$  g Palladium gewonnenes Palladiumchlorür mittels einiger Kubikzentimeter kaltgesättigter Lösung von ameisensaurem Natron und soviel Soda, daß die Reaktion stark alkalisch wird. In der schwarz werdenden Mischung weicht man etwa  $1$  g feinsten, langfaserigen Asbest (Amianth) ein, der die ganze Flüssigkeit aufsaugen soll. Man läßt die breiige Masse bei gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich metallisches Palladium in höchst feiner Verteilung auf der Faser niederschlägt, das auch fest haftet, wenn man auf dem Wasserbad gründlich austrocknet. Der so gebildete Palladiumasbest wird auf dem Trichter mittels kochenden Wassers ausgewaschen und wieder gut getrocknet. Als Verbrennungscapillare dienen  $5$  bis  $10$  cm lange Röhrchen aus gewöhnlichem Glas mit etwa  $1$  mm innerer und  $5$  mm gesamter Weite. Nach der Mitte des Röhrchens wird ein zwirndicker, etwa  $1$  cm langer Faden aus Palladiumasbest geschoben, den man aus einigen Fasern mit Wasser auf einer Unterlage von glattem Löschpapier zusammengedreht hat. Die Capillare wird dann auf dem Wasserbad ausgetrocknet. — Die Vereinigung des Sauerstoffs mit Wasserstoff bzw. Kohlenoxyd geht mit Hilfe des Palladiumasbests noch leichter vor sich als mittels Drahtes. Die Wärme eines Streichholzes genügt, um die Verbrennung einzuleiten; sie darf nach Hempel (Zeitschr. f.

angew. Chemie 25, 1841; 1912) jedenfalls nicht über  $400^{\circ}$  gehen, welcher Punkt dadurch bezeichnet wird, daß die erhitzte Glasröhre eben die Natriumflamme zu zeigen beginnt. Wenn der Gasstrom die Röhre rasch genug durchfließt, so unterhält sich die Verbrennung von selbst, und sie wird sichtbar durch Erglühen des der Bewegungsrichtung entgegenstehenden Endes vom Asbestfaden.

### 3. Verbrennung des Methans über Platin.

Methan verbrennt an hellrot glühendem Platin ebenso vollständig wie Wasserstoff und Kohlenoxyd. Coquillion (Compt. rend. 84, 458; 1877) hat hierauf eine Bestimmung für Grubengas in Schlagwettern begründet. Er läßt das Gasgemenge an einem durch den elektrischen Strom glühend gehaltenen Platindraht vorbeistreichen, der sich in einem Passiergeäß zwischen Meßbürette und  $\text{CO}_2$ -Absorptionsapparat befindet. Für die allgemeinere Anwendung in der Gasanalyse läßt Cl. Winkler (Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 286; 1889 und Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. 3, S. 1072) die Verbrennung in einer Pipette für feste Reagenzien (etwa nach Fig. 10, S. 33) sich vollziehen. Durch



Fig. 13. Platincapillare  
(Drehschmidt).

den unteren Hals der Pipette führen mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens zwei kräftige Messingstäbe, mit Polklemmen am unteren Ende für die Zuführung des elektrischen Stromes. Die oberen, im Pipettenraum liegenden Enden sind durch einen Platindraht von 0,35 mm Stärke verbunden, der in 6 Windungen eine Spirale von 1,3 mm Weite bildet. Zur Stromlieferung verwendet man zweckmäßig eine Akkumulatorenbatterie von 12 Volt Spannung mit Widerstandsregler, so daß man die Platinspirale eben auf helle Rotglut bringen kann, ohne Durchbrennen befürchten zu müssen. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Die Verbrennung wird in der Weise bewerkstelligt, daß man schon bei Beginn des Überführens vom Gasluftgemisch aus der Bürette in den Verbrennungsraum den Strom schließt. Sobald die Platinspirale vom Wasser freigelegt wird, vollzieht sich die Reaktion ruhig und gefahrlos.

Unabhängig von der Anwendung stärkeren elektrischen Stromes, der nicht überall zu haben ist, macht die

Platincapillare von Drehschmidt (Ber. 21, 3245; 1888 Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. 3, S. 1073<sup>1)</sup>), indem sie durch Wärmezufuhr mittels offener Flamme erhitzt wird. Die Röhre ist etwa 20 cm lang, 2 mm dick und 0,7 mm weit, ohne Naht. Die Enden tragen aufgelötete Schlauchtüllen aus Messing zur bequemen Verbindung mit den Apparaten. In das Rohr sind 3 bis 4 dünne Platindrähte eingeschoben, um Explosion durch Fortpflanzung von der erhitzten Strecke aus zu verhüten. Die gesamte Anordnung der Röhre mit Kühlvorrichtung nach Cl. Winkler ist durch Fig. 13 dargestellt. Vor seinem

<sup>1)</sup> Eine schon früher von Orsat angegebene Platincapillare hat in Deutschland keine Verbreitung gefunden.

Gebrauch prüft man das Rohr auf Dichtigkeit, indem man es erst ausglüht, dann an einem Ende verschließt und durch das andere Ende Luft unter einem etwa 0,3 m Quecksilberhöhe entsprechenden Druck einpreßt. Taucht man das Rohr dann unter Wasser, so werden Undichtheiten sichtbar. Die Erhitzung des Rohres auf helle Rotglut zur Verbrennung von Gasgemischen erfolgt durch eine fächerförmig ausgebreitete Bunsenflamme. Die Verbrennung ist dann nach zweimaligem Hin- und Herleiten des Gasgemisches vollendet. Explosionen treten nicht ein, selbst wenn das Gemisch sich der Zusammensetzung des Knallgases nähert.

Mit Vorteil verwendet Ott (Journ. f. Gasbel. 63, 200; 1920) an Stelle der Platincapillare eine mit Platindrähten gefüllte Quarzcapillare von 240 mm Länge, 1 mm Weite und 2 mm Wandstärke. Nach dem gleichen Verf. ist es notwendig, das Platin oft zu aktivieren, am besten durch 10 Minuten langes Einwirken von Königswasser in der Röhre selbst, Auswaschen und Trocknen. Über die Kühlung der Schlauchverbindungen vgl. S. 43.

Eine Quarzglascapillare mit elektrisch erhitztem Platindraht wird von Hempel (Zeitschr. f. angew. Chemie 25, 1841; 1912) beschrieben.

Mit Hilfe seiner Apparatur hat Ott (s. o.) nachgewiesen, daß die fraktionierte Verbrennung der Gase über glühendem Platin ebenso genau ausgeführt werden kann wie über Palladium; unterhalb 300° verbrennt CH<sub>4</sub> nicht in Spuren, während CO und H<sub>2</sub> quantitativ verbrennen.

Durch die vorstehend beschriebenen Arbeitsweisen hat man es an der Hand, das Gemenge der drei brennbaren Gase Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan entweder

I. auf einmal zu verbrennen (durch Explosion oder mittels Platincapillare) und aus den Daten V, C und CO<sub>2</sub> nach den S. 36 gegebenen Regeln die Einzelbestandteile zu bestimmen; oder

II. man verbrennt erst Wasserstoff und Kohlenoxyd über erwärmtem Palladium und bestimmt ihre Raummengen aus den Verbrennungskonstanten, während man das hinterbleibende Methan für sich in der Platincapillare verbrennt und seine Menge aus der Gesamtkontraktion berechnet; oder

III. man bestimmt wie vorhin aus einem Teil des Gemenges Wasserstoff und Kohlenoxyd durch die Verbrennung über Palladium, einen anderen Teil bringt man zur Explosion und mißt die Gesamtkontraktion. Es ist dann

$$\text{CH}_4 = (\text{C} - \frac{3}{2} \text{H} + \frac{3}{2} \text{CO}) \frac{1}{3}.$$

IV. Man kann auch das Kohlenoxyd erst durch Absorption mittels Kupferchlorürs entfernen und hat sich alsdann bloß noch mit der Bestimmung des Wasserstoffs neben Methan zu befassen, entweder durch Explosion oder durch fraktionierte Verbrennung.

#### 4. Verbrennung mit Kupferoxyd.

Ein von Jaeger (Journ. f. Gasbel. 41, 764; 1898) angegebenes, von den vorher beschriebenen gänzlich abweichendes Verfahren zur volu-

metrischen Bestimmung von Wasserstoff neben Methan beruht auf der fraktionierten Verbrennung des Gasgemisches über Kupferoxyd bei verschiedenen hohen Temperaturen. Da der für die Verbrennung dienende Sauerstoff nicht gasförmig hinzugefügt, sondern aus dem Kupferoxyd entnommen wird, so sind die Beziehungen der Volumenänderungen äußerst einfache, indem bei der Verbrennung des Wasserstoffes nur dieser verschwindet und sein Volumen also gleich ist der Kontraktion, während die Methanverbrennung nur ein gleichgroßes Kohlendioxidvolumen bildet, das einfach durch Absorption gemessen wird.

Das Kupferoxyd befindet sich in einem Röhrchen von nachfolgend abgebildeter Gestalt (Fig. 14). Es ist in Jenaer schwer schmelzbarem Glase erblasen, nach einer Seite capillar gehalten, nach der anderen von größerer Weite. Man läßt von letzterer aus zur Füllung ein derbes Körnchen Kupferoxyd in die Röhre fallen, so daß es sich auf den capillaren Ausgang legt, und stopft sodann ein Bäsüschchen Faserasbest nach. Dann



Fig. 14. Kupferoxyd-Verbrennungsröhrchen (Jäger).

füllt man den ganzen bauchigen Teil des Röhrchens mit pulverisiertem, frisch ausgeglühten Kupferoxyd und verhindert schließlich dessen Herausfallen durch ein zweites Asbestbäsüschchen.

Wesentliche Vorteile gegenüber der Glasröhre Jaegers, die sich bei Rotglut leicht verbiegt und sofort springt, wenn ein Tropfen Wasser hineingelangt, bietet eine erstmalig von Knorre (Chem.-Ztg. 33, 1279; 1909) angewendete Röhre aus durchsichtigem Quarzglas von 10 bis 15 cm Länge, 5 mm Weite und etwa 1 mm Wandstärke.

Das Röhrchen wird mittels Gummischläuchen einerseits mit der Meßbürette, andererseits mit einer Laugenpipette verbunden. Die Verbrennung des Wasserstoffs erfolgt durch Erhitzen bis 250°, welche Temperatur durch Beobachtung eines mit seiner Kugel direkt am Röhrchen anliegenden Thermometers innezuhalten ist. Zum Schutze der Verbindungsschläuche gegen Verbrennung umwickeln Ubbelohde und Castro (Journ. f. Gasbel. 54, 810; 1911, vgl. auch 815, Fig. 689) die Rohrenden mit Baumwolldochten, deren herabhängende Enden in mit Wasser gefüllte Reagensröhren tauchen. — Nach Verbrennung des Wasserstoffs und Ablesen der Kontraktion wird das Thermometer beseitigt. Nun folgt die Verbrennung des Methans durch erneute Erhitzung des Kupferoxyds bis zur Rotglut. Da das gebildete Brennkohlendioxid in der Laugenpipette verschluckt wird, so zeigt die Volumverminderung unmittelbar das Volumen des Methans an.

Eine Korrektur wird dadurch erforderlich, daß die in dem Röhrchen mit eingeschlossene Luft an der Verbrennung des Wasserstoffs teilnimmt, indem ihr Sauerstoffgehalt verschwindet. Sie erfolgt durch einen blinden Versuch mit reinem Wasserstoff, den man in der Bürette abmißt und über das erhitzte Kupferoxyd leitet. Der Korrektionswert bewegt sich zwischen 0,5 und 1 ccm; er ist bei späteren Analysen als Konstante abzuziehen.

Man hat es aber in der Hand, diese immerhin umständliche Korrektur zu umgehen, wenn man nach Knorre das Verbrennungsröhrchen vor dem Versuch mit Stickstoff füllt, den man aus einer Phosphorpipette mittels eines Zweigrohres hindurchleitet.

Kohlenoxyd verbrennt über Kupferoxyd unter ähnlichen Bedingungen wie Wasserstoff. Es besteht daher die Möglichkeit, Wasserstoff neben Kohlenoxyd und Methan fraktioniert zu verbrennen, wobei jedoch nach Terres und Manguin (*Journ. f. Gasbel.* 58, 8; 1915) für die erste Stufe eine Temperatur von  $300^{\circ}$  anzuwenden ist. Die Kontraktion entspricht wieder dem Wasserstoff, das hinterher gemessene Verbrennungskohlendioxyd dem Kohlenoxyd. In der zweiten Stufe wird wie zuvor das Methan bestimmt. Die Trennung verläuft jedoch quantitativ nur bei Gemischen von annähernd gleichen Gehalten von CO und Heinerseits,  $\text{CH}_4$  andererseits. — Ott (ebenda 62, 89; 1919) sieht in der Anwendung des Kupferoxyds das Bedenken, daß es bei heller Rotglut durch Zerfall Sauerstoff abscheidet. Eine Nachprüfung durch O. Pfeiffer hat zu keiner Bestätigung geführt.

Die Verbrennung über Kupferoxyd hat anderen Verfahren gegenüber den großen Vorzug, daß man den gesamten Absorptionsrest auf einmal in Arbeit nehmen kann, wodurch Beobachtungsfehler im Endergebnis nicht so sehr in die Erscheinung treten wie bei der Anwendung von nur Bruchteilen des Gasrestes. Einen Nachteil bringt sie durch die immerhin etwas schwierig verlaufende Verbrennlichkeit des Methans und die in Anwendung kommenden hohen Temperaturen, da man vor der Ablesung der Gasvolumina bis zur vollständigen Wiederabkühlung des Röhrchens warten muß. Näheres hierüber s. unter der Beschreibung des Ganges einer Gasanalyse nach Jaeger, folgender Abschnitt IV c, S. 56.

#### IV. Gang der Untersuchung nach volumetrischen Verfahren.

Ohne Rücksicht auf die nach älterem Sprachgebrauch auch heute noch vielfach übliche Unterscheidung in „wissenschaftliche“ und „technische“ Gasanalyse, je nach der Arbeitsweise und nach Gesichtspunkten, die doch nicht mehr zu einer scharfen Abgrenzung ausreichen, behandeln wir im nachstehenden diejenigen typischen Methoden, welche für die Leucht- und Kokereigasanalyse zur Zeit gebräuchlich sind. Da man bei diesen Untersuchungen die weitgehendste Genauigkeit verlangen muß, und die reine Wissenschaft in dieser Hinsicht der Technik gegenüber wohl nichts voraus hat, so erübrigt sich ein Meinungsstreit darüber, wie weit in allen Fällen den Anforderungen der wissenschaftlichen Gasanalyse Genüge geleistet sei. — Trotzdem kann man auch heute noch von einer eigentlichen technischen Gasanalyse sprechen, wenn man darunter diejenigen Arbeitswege begreift, die zur schnell orientierenden volumetrischen Bestimmung einzelner Gasbestandteile an Betriebseinrichtungen, wie Öfen, dienlich sind, ohne Anspruch auf größte Genauigkeit und für die in der Regel dem Zweck besonders angepaßte Apparate verwendet werden, so der Orsat-Apparat und die Bunte-Bürette in ihrer einfachsten Anwendungsform. Diesem sehr wichtigen Teil ist da-

her ein besonderer Abschnitt unter „Technischer Gasanalyse“ in Bd. I, S. 277ff. gewidmet. — Es versteht sich aber von selbst, daß die Untersuchungsverfahren zur Leuchtgasanalyse auch auf einfachere Gasgemische angewendet werden können. Über die Grundlagen ist folgendes zu sagen (vgl. auch S. 25):

**Sperrflüssigkeit.** Quecksilber bildet das vollkommenste Füllungsmittel, da es auf die Gasbestandteile keine unerwünschte Absorption ausübt. Auch zur Füllung von Absorptionspipetten wird es verwendet und dann mit nicht viel mehr Absorptionsflüssigkeit überschichtet, als unbedingt für die Reaktion notwendig ist (Verfahren von Drehschmidt).

Bei Wasser als Sperrflüssigkeit gibt die Löslichkeit der Gasbestandteile zu bedenken. Nach Bunsen (Gasanalytische Methoden) lösen sich in 1 Vol. Wasser bei 15° C: Stickstoff 0,015, Wasserstoff 0,019, Sauerstoff 0,030, Kohlendioxyd 1,032, Kohlenoxyd 0,025, Methan 0,039, Äthylen 0,162 Vol. Jedoch lösen sich aus Gasgemischen nur die dem Partialdruck der Einzelbestandteile entsprechenden Mengen, aus atmosphärischer Luft beispielsweise 0,018 Vol. im ganzen. Praktisch wird der durch die Absorptionswirkung des Wassers verursachte Fehler noch viel geringer, wenn man bei der Analyse alles unnötige Schütteln der Sperrflüssigkeit vermeidet und diese, wie es allgemein geschieht, vorher mit dem betreffenden Gasgemisch sättigt. — Zur Verhütung bzw. Anzeige alkalischer Reaktion, die leicht durch Verunreinigung mit Absorptionsmitteln eintreten und dann durch unerwünschte Kohlensäureabsorption das Ergebnis der Analyse trüben kann, versetzt Pfeiffer das Sperrwasser mit Säure (20 ccm n-HCl auf 1 l), Methylorange und salicylsaurem Natron (0,5 g) gegen Pilzwucherung.

Das Zusammenlaufen des Sperrwassers in der Bürette und die Bildung eines klaren Meniscus werden durch höchste Reinheit der inneren Gefäßwandungen befördert. Pfeiffer erreicht sie durch Ausspülen mit wenig sehr starker Salpeterschwefelsäure.

**Druck- und Temperaturverhältnisse.** Es galt als ein Merkmal der wissenschaftlichen Gasanalyse, daß für jedes abgelesene Gasvolum die Druck- und Temperaturverhältnisse mitberücksichtigt werden, unter denen das Gas gerade steht, zur Umrechnung der Gasräume auf einheitliche Verhältnisse. Wir bedürfen ihrer für die rasch arbeitenden volumetrischen Methoden der Gasanalyse nicht mehr, weil sämtliche Gasräume unter gleichen Zuständen miteinander verglichen werden; wohl aber bleibt sie unumgänglich für andere gastechnische Arbeiten, die in späteren Abschnitten noch beschrieben werden (vgl. C VI, Allgemeines, S. 66).

Die praktische Leuchtgasanalyse beachtet die Druck- und Temperaturverhältnisse nur soweit, als sie während der Dauer des Versuches womöglich keinen Schwankungen unterliegen sollen. Ein Steigen oder Fallen des Barometers um 1 mm verändert die Raummenge um  $\mp 0,1\%$ . Rascher ändert sich die Tagetemperatur oder diejenige des Versuchsraumes. Eine Verschiebung um 1° C nach oben oder unten verändert das Volum des Gases um  $\pm 0,3\%$ .

Es ist daher von größter Wichtigkeit, bei Gasanalysen die Temperatur des Arbeitsraumes möglichst gleichförmig zu halten. Einer Lage des Raumes nach Norden ist daher der Vorzug zu geben. Wird Heizung erforderlich, so erhält man eine nur wenig schwankende Temperatur am leichtesten mittels eines Füllofens oder noch besser mittels Dampfheizung. Durch ein aufgehängtes Maximal- und Minimalthermometer überwacht man den Temperaturgang während des Versuches. — Die durch Temperaturwechsel entstehenden Fehler können durch Beschleunigung der Analyse wesentlich verringert werden. Wo nur immer angängig, wird man daher denjenigen Arbeitsweisen den Vorzug geben, die am raschesten zum Ziele führen; da dies selbstverständlich überhaupt wünschenswert erscheint, soll bei den nachfolgenden Beschreibungen des vollständigen Ganges von Gasuntersuchungen hierauf besonders Rücksicht genommen werden.

Kompensation des Drucks und der Temperatur. Eine Art Übergang zur „wissenschaftlichen“ Gasanalyse bilden diejenigen Arbeitsweisen, die zwar Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwenden, von einer besonderen Korrektur der Druck- und Temperaturverhältnisse jedoch entweder ganz absehen oder diese durch Zuhilfenahme eines Kompensators umgehen. Ein solcher besteht im wesentlichen aus einem blasenförmigen oder zylindrischen Glaskörper mit Luftfüllung, der mittels einer Haarröhre mit dem Meßraum in Verbindung steht, ohne daß jedoch die Gase zueinander gelangen können, was durch einen Flüssigkeitsfaden in der Capillare verhindert wird. Änderungen des Luftdrucks und der Temperatur beeinflussen in gleicher Weise das im Kompensator und im Meßraum eingeschlossene Gasvolumen, und Korrekturen in dieser Beziehung werden durch die Gleichstellung des Druckes in beiden Röhren vermieden. — Ein neuer Fehler entsteht aber dadurch, daß die in der Verbindungsrohre zum Kompensator stehende kleine Gasmenge an den Reaktionen sich nicht beteiligt.

Von diesem Kompensator hat zuerst Pettersson (Zeitschr. f. analyt. Chemie 25, 467; 1886) für seinen Apparat zur Luftuntersuchung (Bd. I, S. 641) Anwendung gemacht. Hempel hat ihn mit seiner Apparat zur Gasanalyse verbunden, welche Zusammenstellung noch von Drehschmidt (Ber. 21, 3243; 1888) vervollkommenet worden ist. Die von ihm gegebene Form soll in ihrer Anwendung zur vollständigen Gasanalyse S. 54 eingehend beschrieben werden.

### a) Gang der Untersuchung mittels der Buntebürette.

Die Bunte-Bürette, die den Absorptionsraum mit dem Meßraum vereinigt, ist in ihrer älteren Gestalt und in der Anwendung zur Rauchgasanalyse bereits Bd. I, S. 309 beschrieben worden. Hier soll ihre vorteilhafte Anwendung zur Untersuchung von komplizierteren Gasgemischen gezeigt werden. Die von Joh. Greiner, München, gelieferten Formen der Bürette (Fig. 15 und 16) sind durchaus zylindrisch, ohne Ausbauchung wie bei den älteren Apparaten. Die Teilung reicht oben mit der Marke 100 bis zur Hahncapillare, deren Raum selbst

bei den Ablesungen nicht zählt, da er mit Wasser gefüllt ist. Unterhalb der Marke 0 setzt sich die  $\frac{1}{5}$  ccm-Teilung noch um etwa 10 ccm

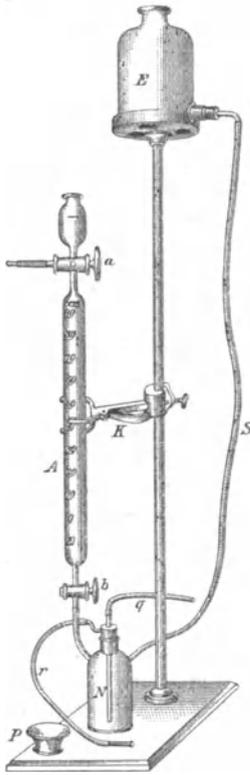


Fig. 15. Bunte-Bürette.

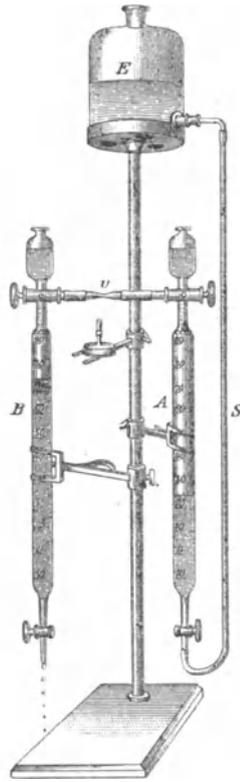


Fig. 16. Fraktionierte Verbrennung in der Bunte-Bürette.

fort. Eines gläsernen Schutzmantels, den ältere Abbildungen zeigen, bedarf es beim Arbeiten im temperierten Laboratorium nicht. Das Küken des Hahnes *a* besitzt eine Längs- sowie eine Querbohrung; die beim Arbeiten in Frage kommenden Kükenstellungen sind durch Fig. 17 veranschaulicht und sollen im folgenden Text durch die vereinfachten Bilder  $\lrcorner$  | und  $\lrcorner$ , welche den Kükenstellungen in leicht verständlicher Weise entsprechen, bezeichnet werden<sup>1)</sup>.

Eine Bunte-Bürette mit oberem Dreiweghahn, aber einfach durchbohrtem Küken, beschreiben Ubbelohde und de Castro (Journ. f. Gasbel. 54, 813; 1911, s. Bd. I, S. 310).

Der untere Hahn *b* ist einfach durchbohrt. Da bei der Bunte-Bürette teilweise mit erheblichem Unterdruck ge-

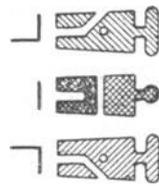


Fig. 17. Dreiweghahn der Bunte-Bürette.

<sup>1)</sup> Dieser Darstellungsweise von O. Pfeiffer ist die neuere Literatur über Gasanalyse fast allgemein gefolgt.

arbeitet werden muß, so ist durch Einfetten bewirkter dichter Schluß der Hähne eine Hauptbedingung. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser, das man durch Hindurchleiten von Gas gesättigt hat. Es muß beim Versuch genau die Temperatur des Arbeitsraumes haben.

Bei Entnahme von Gasproben ist in verschiedener Weise zu verfahren, je nachdem diese unter Druck oder Verdünnung stehen. Im letzteren Fall verbindet man das Schwanzende des Hahnes *a* mittels Gummischlauchs mit der Entnahmestelle und saugt von unten (Hahn *b*) mit Hilfe einer Kautschukpumpe in 40 bis 50 Hüben Gas durch die Bürette, aus der dann die Luft als verdrängt angesehen werden kann.

Steht das zu untersuchende Gas unter Druck wie in der Leuchtgasleitung, so füllt man besser zu seiner Entnahme erst die Bürette einschließlich der Hahnbohrungen vom Niveaugefaß *E* aus mit Wasser, s. Fig. 15, löst von *b* den Schlauch *S* ab und schließt ihn mittels Glasstöpsels, verbindet den Kükenschwanz mittels eines Kautschukschlauchs mit der Gasquelle und läßt die Wasserfüllung aus der Bürette durch Hahn *b* ablaufen. Sobald sich der Büettenraum mit Gas bis etwa 1 ccm unterhalb der Marke 0 gefüllt hat, wird erst Hahn *b* geschlossen, dann Hahn *a* in Stellung  $\perp$  zurückgedreht und sein Schwanzende durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Glasstöpsel verschlossen. — Die Bürette wird in den Halter eingeklemmt und ruht nun einige Zeit bis zum Temperatúrausgleich. Bei den folgenden Hantierungen darf die Bürette zur Vermeidung unnötiger Erwärmung nur mit den Fingern an den capillaren Halsen angefaßt werden.

Es folgt die Abmessung der Gasprobe auf 100 oder nahezu 100 ccm, indem man den Gasinhalt zunächst unter Druck setzt. Zu dem Ende zieht man den Stöpselverschluß von dem Schlauch *S*, faßt diesen, mit nach oben gerichteter Mündung, zwischen Daumen und Zeigefinger, lüftet etwas, so daß die Luft aus dem Schlauchende getrieben und dieses mit überstehendem Wasser gefüllt wird. In diesem Zustande schiebt man das Schlauchende über die untere Bürettenspitze und öffnet Hahn *b*, bis die Flüssigkeit etwa einen Teilstrich (0,2 ccm) unterhalb der Marke 0 angelangt ist. Der Aufsatztrichter ist bis zur Marke mit Wasser gefüllt zu halten. Wird sein Inhalt mit dem Büettenraum durch eine Vierteldrehung des Hahnes *a* (Stellung  $\parallel$ ) in Verbindung gesetzt, so entweicht von dem unter kleinem Druck stehenden Gas soviel durch die Flüssigkeitsfüllung des Trichters, bis sich die Drucke im Meßraum gegen den Gesamtdruck der Atmosphäre plus dem Druck der Flüssigkeitssäule im Trichter die Wage halten. Weitere Gasentweichung kann wegen der capillaren Gestaltung des Büettenhalses nicht stattfinden. Hahn *a* wird wieder zuge dreht (Stellung  $\perp$ ), nach 1 Minute Wartens wird abgelesen. Da es mit der Bunte-Bürette nicht so leicht gelingt, genau 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, so verzichtet man von vornherein darauf, legt aber selbstverständlich den späteren Berechnungen das tatsächlich abgelesene Volumen (z. B. 99,9 oder 100,2) zugrunde.

Zum Einbringen eines Absorptionsmittels in die Bürette saugt man die Sperrflüssigkeit aus derselben fort, was mittels der

Nutschflasche *N* nach einiger Übung gelingt, indem man den Schlauch *q* auf die Bürettenspitze schiebt und an dem Mundstück von Schlauch *r* saugt. Man hält während des Saugens den Hahn *b* fest, um sofort schließen zu können, wenn nur noch verschwindende Mengen Wasser in der unteren Capillare stehen. Nach Entfernung der Saugflasche läßt man das Absorptionsmittel aus einem untergehaltenen Schälchen *P* in die Bürette hochsteigen.

Bei der Analyse von Leuchtgas erfolgt die Bestimmung der Einzelbestandteile in der Reihenfolge: 1. Kohlendioxyd; 2. schwere Kohlenwasserstoffe; 3. Sauerstoff; 4. Kohlenoxyd; 5. Wasserstoff; 6. Methan; 7. Stickstoff (Rest).

Zur Kohlendioxydbestimmung genügt 1 ccm Natronlauge. Nach Verschuß des Hahnes *b* nimmt man die Bürette vom Stativ, faßt sie mit der rechten Hand zwischen Daumen und Zeigefinger am Hals unterhalb des oberen Hahnes, mit der linken am Hals oberhalb des unteren Hahnes und läßt die Lauge die Innenwandungen des Apparates entlanglaufen, so daß diese überall benetzt werden. Die Absorption geht fast augenblicklich vor sich. Man läßt die Lauge in der wieder festgeklammerten Bürette etwas zusammenlaufen, gießt in den Aufsatztrichter wieder Wasser und läßt davon zunächst etwa 1 ccm durch geringes Öffnen des Hahns *a* (Stellung  $\perp$ ) über die Innenwandung nachfließen, um das Absorptionsmittel zusammenzuspülen. Mittels der Nutschflasche wird dasselbe jetzt von unten abgesogen. Ein nochmaliges Nachwaschen von oben mit 1 bis 2 ccm Wasser ist erforderlich im Hinblick auf die nächstfolgende Absorption mit Brom. Zur Ableseung des Absorptionsgasrestes läßt man aus dem Behälter *E* mittels Schlauches *S* mit der bereits angegebenen Vorsicht wieder Wasser von unten in die Bürette steigen, bis nichts mehr nachdringt, und schließt Hahn *b*. Das Gasvolumen im Büettenraum steht jetzt unter Druck. Nach Ablösen des Schlauches öffnet man den Hahn *b* wieder und läßt von dem Sperrwasser aus der Bürette soviel auslaufen, bis der äußere Atmosphärendruck der hängenden Flüssigkeitssäule das Gleichgewicht hält, dann schließt man Hahn *b*. Das Gasvolumen steht jetzt unter Minusdruck; bringt man daher den oberen Büettenhahn in Stellung  $\perp$ , so fließt etwas Wasser aus dem Aufsatztrichter nach, und man hat nur dafür zu sorgen, in letzterem den Flüssigkeitsspiegel bis zur Marke herzustellen, um das Gas in der Bürette unter dem nämlichen Druckverhältnis zu haben wie bei der Abmessung des zu analysierenden Gasvolumens. Nach Schließen des Hahnes (Stellung  $\perp$ ) wartet man noch eine Minute, bis das Wasser von den Büettenwandungen abgelaufen ist, und liest den Stand ab. Der Unterschied gegen die erste Ableseung bezeichnet das gesuchte Kohlendioxydvolumen. — Bei allen folgenden Messungen der Gasvolumen hat man die nämliche Reihenfolge der Hantierungen zu befolgen, wie soeben beschrieben.

Die schweren Kohlenwasserstoffe können nur mittels Bromwassers bestimmt werden. Man saugt erst wieder die Sperrflüssigkeit ab und läßt sodann das Absorptionsmittel aus einem Schälchen in die Bürette hochsteigen. Es sind etwa 10 ccm Bromwasser anzuwenden.

Man faßt die Bürette mit beiden Händen auf die vorbeschriebene Art und schüttelt nun den Inhalt von einer Seite zur andern heftig hin und her durch wiegende Bewegung, die nach jeder Seite noch durch einen kurzen Ruck zu beschleunigen ist. Nach 5 Minuten fortgesetzten heftigen Schütteln befestigt man die Bürette wieder am Stativ, saugt das Absorptionsmittel von unten ab und läßt dafür etwa  $\frac{1}{2}$  ccm Natronlauge aufsteigen, die man zur Beseitigung der Bromdämpfe über die Bürettenwandungen verteilt. Die Dämpfe verschwinden sofort; man spült die Lauge wieder mit zweimal je 1 ccm Wasser aus dem Aufsatztrichter zusammen und nutschts die unten vereinigte Flüssigkeit ab. Sodann läßt man die Sperrflüssigkeit eintreten und verfährt im übrigen zur Ablesung des Gasrestes genau nach der für die Kohlendioxydbestimmung beschriebenen Weise.

Den Sauerstoff bestimmt man mittels alkalischer Pyrogallol- oder Natriumhydrosulfidlösung, die man nach Abnutschen des Sperrwassers in einer Menge von etwa 10 ccm von unten in die Bürette bringt. Es ist 5 bzw. 2 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich, um die Reaktion zu Ende zu führen (vgl. S. 32). Sodann entfernt man wieder die Absorptionsflüssigkeit mittels der Nutschflasche, spült vom Aufsatztrichter zweimal mit je 1 ccm Wasser nach, nutschts wieder ab und liest den Gasrest wie bei den vorhergegangenen Hantierungen ab.

Zur Absorption des Kohlenoxyds, die jetzt folgt, dient die salzsaure Kupferchlorürlösung (S. 31). Man bringt sie nach Abnutschen der Sperrflüssigkeit in größerer Menge, 10 bis 15 ccm, in die Bürette. Das Schütteln erfolgt 5 Minuten lang in genau der nämlichen Art wie bei der Bromabsorption. Man bringt die Bürette wieder an das Stativ und entfernt das Absorptionsmittel, das erst die Hauptmenge des Kohlenoxyds fortgenommen hat, durch Abnutschen bis auf einen kleinen Rest. Da sich der Gasrest schon bedeutend vermindert hat, so versäume man nicht, in der Nutschflasche erst eine größere Luftverdünnung hervorzubringen, bevor man den unteren Bürettenhahn öffnet. Auch achte man von jetzt ab besonders auf festen Hahnschluß. — Zur Absorption der letzten Anteile von Kohlenoxyd wird mit einer neuen Menge Kupferchlorürlösung wieder 5 Minuten lang geschüttelt. Die Entfernung durch Abnutschen hat dann möglichst vollkommen zu geschehen, so daß nur in der Capillare über dem unteren Bürettenhahn noch etwas Flüssigkeit stehen bleibt. Zur Ausspülung läßt man aus dem Aufsatztrichter zweimal hintereinander je etwa 1 ccm konzentrierte Salzsäure laufen, nutschts die Spülflüssigkeit von unten ab und spült mit zweimal je 1 ccm Wasser nach, das man gleichfalls von unten entfernt. Nachdem man so jede Spur von Kupfersalz entfernt hat, bringt man noch 1 ccm Natronlauge in die Bürette zur Beseitigung der Salzsäuredämpfe, spült die Lauge wieder mit kleinen Anteilen von Wasser zusammen und nutschts sie ab. Jetzt erst läßt man die Sperrflüssigkeit eintreten und liest den Gasrest ab.

Der Wasserstoff wird durch fraktionierte Verbrennung (vgl. S. 39) des Absorptionsgasrestes bestimmt, der aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff besteht. Ein Teil desselben wird mittels der Sperrflüssig-

keit aus der Bürette getrieben, um der zur Verbrennung nötigen Luft Raum zu schaffen; man bewahrt ihn einstweilen in der nachfolgend zu beschreibenden Explosionsbürette auf. In der Absorptionsbürette werden etwa 40 ccm Gasrest zurückgehalten, deren Volumen man in der erörterten Weise genau feststellt. Da z. B. bei Steinkohlengas im Gasrest etwa 50% (entsprechend 20 ccm) Wasserstoff zu erwarten sind, so benötigt man zu seiner Verbrennung nach S. 39 mindestens 50 ccm Luft. Man gibt diese im Überschuß zu dem Gasrest, indem man einfach erst den unteren Bürettenhahn öffnet, so daß Sperrwasser ablaufen kann, dann durch den oberen Hahn Verbindung mit der Luft herstellt (Stellung  $\overline{\text{—}}$ ), wodurch diese in die Bürette eindringt. Ist das Wasser etwa bis zur Marke 0 abgeflossen, hat man also 60 ccm Luft zu dem Gasrest gebracht, so dreht man erst den oberen Bürettenhahn zu (Stellung  $\underline{\text{—}}$ ), sodann den unteren Hahn. Da das Gasgemisch unter Minusdruck steht, so kann man, nach Füllung des Aufsatztrichters, aus diesem bei entsprechender Hahnstellung ( $\text{()}$ ) direkt Wasser in die Bürette laufen lassen, bis sich der Druck hergestellt hat, unter dem alle Volumina verglichen werden. Man liest genau ab, um die zuge setzte Luftmenge zu erfahren.

Das bei der Wasserstoffverbrennung nötig werdende Hin- und Herleiten des Gasgemisches erfordert die Zuhilfenahme einer Pipette oder einer zweiten Bunte-Bürette *B*, die mit der Arbeitsbürette *A* durch das Palladiumverbrennungsröhrchen *v* in der Fig. 16, S. 47 gezeigten Weise verbunden wird. Die Schwanzbohrungen der Büretten sind vor der Verbindung durch Hinausblasen des Wassers in den Aufsatztrichter (Stellung  $\underline{\text{—}}$ ) mit Luft zu füllen und sodann vorübergehend in eine Zwischenstellung  $\text{┘}$  zu bringen, damit nicht wieder Wasser nachfließt. Sodann wird die Verbrennungscapillare *v* (S. 40) mittels enganschließender kurzer Gummischlauchstücke als Verbindungsglied eingeschaltet, wobei man darauf zu achten hat, daß die Hahnküken nicht aus ihrem Lager geschoben werden. Die in der Verbindung herrschende Pressung beseitigt man durch kurzes Lüften des Hahnes der Arbeitsbürette nach dem Aufsatztrichter; es wird sich aus diesem eine Luftblase entfernen. Nun gibt man beiden Hähnen die Stellung  $\text{┘ ┘}$  und beginnt sofort mit Erwärmen der Verbrennungsröhre, z. B. durch eine kleine Spiritusflamme. Durch die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft wird der im Hals der Hilfsbürette ruhende Wasserfaden in diese zurückgetrieben. Wenn die Verbrennungscapillare an der das Palladium bergenden Verjüngung soweit warm geworden ist, daß sich eben die Flammenreaktion des Glases einstellt (Näheres darüber S. 40), öffnet man erst den unteren Hahn der Arbeitsbürette bei angeschlossenem Schlauch *S*, dann den unteren Hahn der Hilfsbürette, aus der das Sperrwasser abfließt, während das Gasgemisch aus der Arbeitsbürette nachdringt. Sobald diese bis an den oberen Hahn mit Wasser gefüllt ist, schließt man den unteren Hahn und dann auch denjenigen der Hilfsbürette. Um das Gasgemisch wieder zurückzuführen, schiebt man den Schlauch *S* auf die Ausflußspitze der Hilfsbürette und setzt ihren Inhalt unter Druck, während man aus der anderen Bürette das Sperrwasser ablaufen läßt. Das

Spiel des Hin- und Herleitens wiederholt man zweimal, um sicher zu sein, daß aller Wasserstoff verbrennt. (Beim erstmaligen Hindurchleiten glüht der Palladiumasbest an dem gegen den Gasstrom gerichteten Ende.) Wenn zum Schluß die Hilfsbürette bis eben an den oberen Hahn wieder mit Sperrwasser gefüllt ist, so schließt man die beiden unteren Hähne und läßt abkühlen, bis der ganze Apparat die anfängliche Temperatur angenommen hat. Dies wird der Fall sein, wenn aus dem oberen Bürettenhahn bei Stellung | kein Wasser mehr aus dem Aufsatztrichter in den Meßraum dringt. Man kann bis zum vollständigen Temperatúrausgleich auf 5 bis 7 Minuten rechnen. Die Ablesung des Gasvolumens erfolgt dann in der üblichen Weise; die Verminderung gegen das abgemessene Gasluftgemisch bezeichnet die Kontraktion *c*.

Bei der fraktionierten Verbrennung über Palladiumdraht kommt es mitunter vor, daß kleine Anteile Methan mitverbrannt werden. Zu deren Bestimmung mißt man das gebildete Verbrennungskohlendioxyd, genau so wie bei der ersten Kohlendioxydbestimmung. Einige Schwierigkeit verursacht hier indessen das Abnutschen einer so großen Menge von Sperrflüssigkeit wegen der entstehenden erheblichen Gasverdünnung, und hierfür ist eine gewisse Übung notwendig. Auch muß auf dichten Schluß der Hähne besonders geachtet werden. Die gefundene geringe Kohlendioxydmenge ist als Methan zu der Hauptmenge des noch zu bestimmenden Methans hinzuzufügen; da ihr außerdem eine Kontraktion von 2 Vol. CO<sub>2</sub> entspricht, so ist diese von der Kontraktion *c* abzuziehen, um die Wasserstoffkontraktion zu erhalten.

Die Hauptmenge des Methans wird bestimmt durch Explosion eines anderen Teils des Absorptionsgasrestes, den man vorher schon in der Explosionsbürette zurückgestellt hat. Diese letztere unterscheidet sich von der gewöhnlichen Bürette nur durch zwei in das oberste Ende der Meßröhre eingeschmolzene Platinelektroden. (Über die elektrische Zündung vgl. S. 38.) Der Aufsatztrichter wird bis zur Marke mit Wasser gefüllt, der obere Hahn in Stellung | gebracht, dann wird durch Anschließen des Schlauches *S* und Öffnen des unteren Hahnes so viel des Gasrestes durch den Aufsatztrichter abgeblasen, daß nur 8 bis höchstens 10 ccm in der Meßröhre verbleiben, die genau abgelesen werden. Zu ihrer Verbrennung sind (5 ccm Wasserstoff und 4 ccm Methan vorausgesetzt) nach S. 39 etwa 55 ccm Luft erforderlich. Um die Explosion in Rücksicht auf die Bürette zu mäßigen, gibt man etwa 100 ccm Luft hinzu. Nach Öffnen des unteren Hahnes, dann des oberen in Stellung  $\Gamma$ , wird jetzt die Luft durch das unten abfließende Sperrwasser in die Bürette eingesogen. Ist etwa die Marke — 10 (d. i. 10 ccm unter Null) erreicht, so schließt man erst oben, dann unten, läßt aus dem Aufsatztrichter noch so viel Wasser in den Bürettenraum fließen, bis der dort herrschende Minusdruck ausgeglichen ist, und schließt dann wieder diesen Hahn. Der neue Stand gegen den vorigen gibt das beigemengte Luftvolumen an. Bei der nun zu bewirkenden Explosion pflanzt sich die Feuererscheinung dem Auge verfolgbare von oben nach unten fort. —

Man entfernt jetzt das Verbrennungskohlendioxyd genau nach der für Kohlendioxydbestimmung gegebenen Regel und mißt den Gasrest, dessen Unterschied gegen das vorher bestimmte Volumen des Gasluftgemisches die Gesamtkontraktion  $C$  ausmacht. Diese ist zusammengesetzt aus der Methankontraktion und der früher bestimmten Wasserstoffkontraktion. Der Unterschied der beiden gibt also die Gesamtkontraktion  $C$  für Methan an, und es ist dann, wie S. 35 gezeigt,  $\text{CH}_4 = \frac{1}{3} C$ .

Will man auf alle Fälle sicher sein, ein Explosionsgemisch mit hinreichender Sauerstoffmenge in Händen gehabt zu haben, so schickt man den Explosionsgasrest noch in eine Phosphorpipette, in der die Bildung weißer Nebel auf Sauerstoffüberschuß hinweist. — Nach einem von Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 40, 384; 1897) angegebenen einfacheren Verfahren, das die Phosphorpipette entbehrlich macht, erbringt man diesen Nachweis durch Abnutschen des Sperrwassers und Einführung von etwa 5 ccm Kalilauge von unten, während man von oben durch den Aufsatztrichter eine Lösung von etwa 0,2 g Pyrogallol in 2 bis 3 ccm Wasser durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes in die Bürette fließen läßt. Das Gemenge von Lauge und Pyrogallollösung innerhalb der Bürette bleibt fast farblos, sofern kein Sauerstoff zugegen ist. Enthält der Verbrennungsrest aber nur Spuren davon, so nimmt die Flüssigkeit alsbald eine tiefbraune Farbe an.

Man hat nun alle zur Analyse nötigen Daten, und es sei an der Hand des Beispiels einer Leuchtgasuntersuchung das Ergebnis zur Anschauung gebracht. Für die Ausrechnung von Wasserstoff und Methan hat man erst die gefundene Wasserstoffkontraktion sowie die Kontraktion  $C$  von der Explosion auf den gesamten Absorptionsgasrest zu beziehen. Aus dem Unterschied der beiden Werte ergibt sich die vom Methan bedingte Kontraktion.

I. Absorption. Ablesungen:	Rechnungsdaten:	Prozentisch:
Stand bei Beginn . . . . . 0,1	Angewandt . . . . . 99,9 <sup>ccm</sup>	Kohlendioxyd . . = 1,2
Nach Absorpt. mit Lauge . . 1,3		Schwere Kohlen-
„ „ „ Brom . . . . 4,9		wasserstoffe . . = 3,6
„ „ „ Pyrogallol 5,3		Sauerstoff . . . . = 0,4
„ „ „ Kupfer-		Kohlenoxyd . . . = 7,9
chlorür . . . . . 13,2		

Absorptionsgasrest 86,8; auf 100 Gas = 86,9.

II. Frakt. Verbrennung.		Im ganzen Gasrest
Stand bei Beginn . . . . . 60,2	Angew. Gasrest = 39,8 <sup>ccm</sup>	(Faktor $\frac{86,9}{39,8}$ ):
Nach Zufügen von Luft . . -0,3	Hinzugemischte Luft . . . . . = 60,5	
Nach der Verbrennung . . . 36,9	Kontraktion . . = 37,2	Kontraktion c. = 81,3
Nach Absorpt. mit Lauge . . 37,1	Verbrennungs- kohlendioxyd = 0,2	Kohlensäure . . = 0,45
		hieraus: Methan = 0,45

Wasserstoffkontraktion =  $c - 2 \text{CO}_2 = 81,3 - 2 \cdot 0,45 = 80,4$ ;

Wasserstoff =  $80,4 \cdot \frac{2}{3} = 53,6$ .

III. Explosion.		Im ganzen Gasrest
Stand bei Beginn . . . . .	90,3	Angew. Gasrest = $9,7$ Hinzugemischte Luft . . . . . = $91,4$ Kontraktion C = $18,8$
Nach Zufügen von Luft . . .	-1,1	
Nach Explos. und Absorpt. mit Lauge . . . . .	17,7	Gesamtkontraktion C . . . = $168,6$
Methankontraktion = C — Wasserstoffkontraktion		
= $168,6 - 80,4 = 88,2$		
		Methan = $88,2 \cdot \frac{1}{3} = 29,4$
		dazu aus der fraktionierten Verbrennung = $0,45$
		Methan, zus. = $29,85$
IV. Rest gegen 100, angenommen als Stickstoff		= $3,1$

Auf die Verwendung von Bunte-Büretten mit Greiner-Friedrichs-Hahn (Bd. I, S. 190) und der Berlschen Modifikation desselben (ebenda S. 205) sei hier hingewiesen.

### b) Methode von Drehschmidt.

Bei dem von Drehschmidt (Ber. 21, 3243; 1888, Journ. f. Gasbel. 32, 3; 1889, Muspratts Chemie, Bd. 3, 1090) ausgebildeten Verfahren dient als Sperrflüssigkeit Quecksilber; Druck- und Temperaturschwankungen werden durch Zuhilfenahme der S. 46 erwähnten Pettersson'schen Kompensationsvorrichtung ausgeglichen.

Den Apparat selbst, Fig. 18, beschreibt sein Urheber in folgender Weise: Der oben an der Bürette *B* befindliche Hahn *b* hat die aus der Nebenfigur ersichtliche Bohrung und ermöglicht Verbindung von *B* mit den beiden seitlichen capillaren Ansatzröhrchen, von denen das eine aufwärts gebogene zu dem Differentialmanometer *M* führt, während das andere durch einen übergeschobenen Kautschukschlauch mit einer Pipette verbunden werden kann. Außerdem kann *M* durch Hahn *b* mit dem senkrechten Ansatzrohr des letzteren und so mit der äußeren Luft in Verbindung gesetzt werden.

Das Kompensationsrohr *C* ist oben mit dem Schwanzhahn *a* versehen, der eine aus der Nebenfigur ersichtliche eigentümliche Bohrung besitzt. Je nach der Stellung dieses Hahnes sind *C* und *M* miteinander oder mit der äußeren Luft verbunden, oder sie sind beide abgeschlossen. Das Manometer *M* mit einem gefärbten Flüssigkeitstropfen aus mäßig verdünnter Schwefelsäure oder hochsiedendem Petroleum sitzt dicht auf den beiden seitlichen, aufwärts gebogenen Ansatzröhren der Hähne *a* und *b*, durch Kautschukschläuche gasdicht damit verbunden. *C*, *B* und *M* werden durch die Klemme *k* gehalten. An die Bürette schließt sich unten ein Kautschukstück mit dem Niederschraubhahn *f* und ein einfacher Durchgangshahn *e* an. Von letzterem führt ein dickwandiger Kautschukschlauch zu der mit Quecksilber gefüllten Niveaugugel *N*. In dem mit Wasser gefüllten Umhüllungsrohre von *B* und *C* befindet sich noch ein Rührer, bestehend aus einem Kupferdraht mit passend ausgeschnittenem Blech, mit dem vor jeder Messung umgerührt wird. In *B* und *C* bringt man einen Tropfen Wasser, damit die eingeschlossenen Gase mit Feuchtigkeit gesättigt sind.

Die Bürette *B* ist mit einer 600 mm langen Millimeterteilung versehen, und setzt man den Büretteninhalt von *b* bis zum letzten Teilstrich gleich dem Raum 100, der nun mit Quecksilber erst so auskalibriert werden muß (nach Muspratt, l. c.), daß man den Raumwert für jeden Teilstrich in eine Tabelle eintragen kann, die für alle späteren Messungen zur Grundlage dient. Zu diesen und allen ferneren Ablesungen empfiehlt sich das Ablesemikroskop von Schmidt & Haensch in Berlin.

Behufs Abmessung von genau 100 Raumteilen saugt man das Gas bis ein Stück über das Ende der Teilung in die Bürette und verbindet dann durch Drehen des Hahnes *b* dessen oberes und rechtes Ansatzrohr. Durch Heben von *N* läßt man das Quecksilber bis nahe zum Teilstrich 600 steigen, schließt *e*, rührt das Wasser des Umhüllungsrohres um und hebt den Überdruck des Gases durch kurzes Öffnen von *b* auf. Durch Zusammenpressen von *f* bringt man das Quecksilber genau bis zum Teilstrich 600. Den geringen Überdruck des Gases behebt man wieder durch kurzes Öffnen von *b* und dreht dann den Hahn so, daß *B*

mit *M* verbunden ist (Nebenfigur). Ein Gleiches geschieht mit dem Kompensationsrohr *C*, das vorher mit der äußeren Luft verbunden war. Der etwa 5 mm lange Index in *M* nimmt nun eine gewisse, bei allen späteren Messungen wieder herzustellende Lage ein.

Zur Ausführung von Absorptionen wird das Gas in Pipetten übergeführt, die etwas von den Humpelschen abweichen. Die Pipettenkugel *P* hat eine Ausgangscapillare mit dem capillaren Dreiweghahn *c* und geht unten in ein weites Glasrohr mit einfachem Durchgangshahn *d*

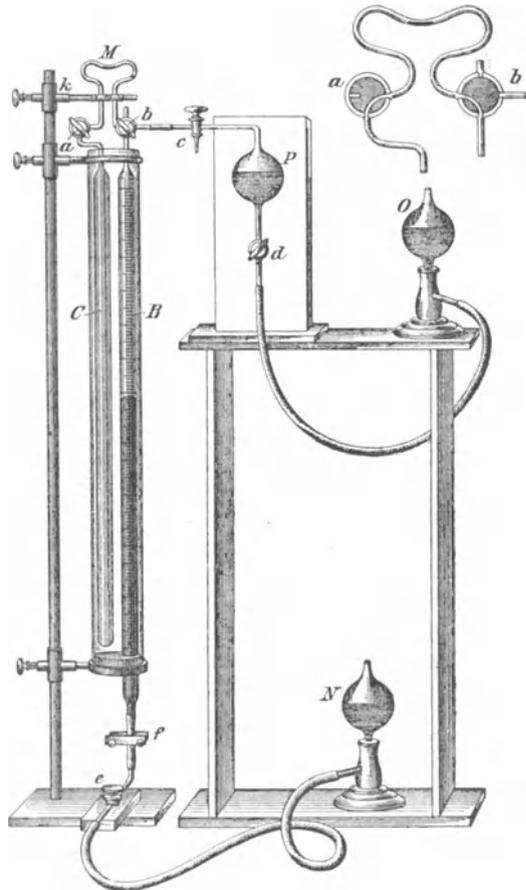


Fig. 18. Vorrichtung zur Gasanalyse nach Drehschmidt.

über, der durch einen Kautschukschlauch mit der Niveaueugel *O* verbunden ist. Die Pipette ist mit Quecksilber gefüllt. Man kann in dieselbe durch Senken von *O* leicht und schnell eine bestimmte Menge Reagens durch das Schwanzstück von *c* einführen und auch wieder durch Heben von *O* herausbringen. Nur bei der für rauchende Schwefelsäure bestimmten, damit ganz angefüllten Pipette ist *O* mit *P* fest durch ein Glasrohr verbunden.

Man verbindet die Bürette mit einer Pipette durch ein kurzes Stück Gummischlauch derartig, daß die beiden Enden der Ansatzrohre von *b* und *c* sich dicht berühren, wobei man Hahn *c* so stellt, daß die bis zu diesem gefüllte, einige Kubikzentimeter Reagens enthaltende Pipettenkugel abgesperrt ist. Zur Überführung des Gases von *B* nach *P* schließt man zuerst (durch *a*) *C* von *M* und von der äußeren Luft ab, öffnet dann erst die Bürette nach der Pipette zu und läßt durch Heben von *N* das Quecksilber gerade bis zum Hahn *b* steigen, wozu man nach Schließen von *e* die Schraubenklemme *f* benutzt. Wird das betreffende Gas nur langsam absorbiert, so schließt man die Pipette durch Hahn *c* ab, löst die Gummiverbindung, schüttelt kräftig um und verbindet dann wieder mit der Bürette. Wenn beim Zurückführen des Gasrestes nach der Bürette das Reagens fast bis zum Capillarrohre der Pipette gestiegen ist, so schließt man Hahn *d* so weit, daß das Steigen nur noch langsam erfolgen kann, und dreht ganz zu, wenn die Flüssigkeit bis *c* gelangt ist. Man hebt nun die Niveaueugel *N* so hoch, daß ihr Quecksilberspiegel mit dem der Bürette in gleicher Höhe liegt, und schließt Hahn *e*. Stellt man jetzt die Verbindung zwischen *B* und *M* her, so verschiebt sich der Index von *M* etwas; mittels der Schraubenklemme *f* macht man diese Bewegung rückgängig und setzt hierauf auch *M* und *C* in Verbindung. Infolge hiervon und des Umrührens des Wassers im Umhüllungsrohre bewegt sich meistens der Index von neuem. Man bringt ihn durch Benutzung von *f* in seine ursprüngliche Lage und liest dann ab.

Verbrennungen von Gasen werden mittels der S. 41 beschriebenen Platincapillare ausgeführt; bei neueren Apparaten wird wohl allgemein das mit Platindraht gefüllte Quarzröhrchen an Stelle der Platincapillaren verwendet. Man saugt zu dem Gasrest in der Bürette oder einem Teil desselben soviel Luft, daß Sauerstoff überschüssig ist. Aus Kontraktion und Verbrennungskohlendioxyd berechnen sich nach S. 36 Wasserstoff und Methan.

Als ein Ausbau der Drehschmidt-Apparatur zu einem Analysenapparat nach dem Orsat-Prinzip, bei dem also die Meß- und Reaktionsräume, einschließlich der Verbindungsrohre, in nicht zu lösender Verbindung bleiben, kann die von Ott (Journ. f. Gasbel. 63, 199; 1920) durchgebildete Zusammenstellung gelten.

### e) Jägersche Methode.

Der von Jäger (Journ. f. Gasbel. 41, 764; 1898; Zeitschr. f. ang. Chem. 12, 173; 1899) eingeschlagene Analysengang beruht im wesentlichen auf der Bestimmung von Kohlendioxyd, schweren Kohlen-

wasserstoffen und Kohlenoxyd auf dem Wege der Absorption, sodann wie schon S. 42 angedeutet wurde, von Wasserstoff und Methan durch fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd bei verschiedenen Temperaturen; also ohne Beimischung von Verbrennungsluft, wodurch der Vorteil erreicht wird, den gesamten Absorptionsgasrest in Arbeit nehmen zu können. Die Apparatur wird durch die Fig. 19 veranschaulicht.

Zur Messung des Gases dient eine Art Bunte-Bürette, die für den vorliegenden Zweck dahin abgeändert ist, daß sich der obere Teil der Meßröhre verengert, um hier genauere Ablesung zu gestatten; und ferner, daß die seitliche Ableitung am oberen Hahn nicht in der Längsrichtung des zur Schlauchtülle verlängerten Kükens erfolgt, sondern seitlich durch einen an den Hahnmantel angeschmolzenen Rohrstutzen. Die Bürette wird von einem Glasmantel umgeben, in den zur rascheren Abkühlung nach der fraktionierten Verbrennung Wasser eingegossen wird.

Abmessung des Gases, Absorption des Kohlendioxyd, der schweren Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxyds kann entweder nach der von Bunte angegebenen und S. 46 beschriebenen Art bewerkstelligt werden oder mit Hilfe von Absorptionspipetten (vgl. S. 28).

Zur Vorbereitung der fraktionierten Verbrennung bringt man das mit Kupferoxyd beschickte Röhrchen (vgl. S. 42), mittels kurzer Gummischlauchstücke  $S_1$ — $S_2$  und Drahtbindungen einerseits in

Verbindung mit einer Laugenpipette (abgebildet ist die H e m p e l s c h e), andererseits mit dem Rohrstutzen an der Bürette. Unterhalb des Verbrennungsröhrchens findet der Bunsenbrenner  $b$  Aufstellung, der mit besonderem Regulierungshahn und Aufsatz zur Gestaltung einer fächerförmigen Flamme versehen ist. Ein an dem Brenner befestigter Rahmen aus Eisenblech trägt eine Art Dach, durch das ein kurzes, bis  $270^\circ \text{C}$  geteiltes Thermometer gesteckt ist, dessen Kugel sich dicht an die Seite des Verbrennungsröhrchens legt. Über die Kühlung der Rohrenden vgl.



Fig. 19. Vorrichtung zur Gasanalyse nach Jäger.

S. 43. Vor Beginn des Versuchs erfüllt die Sperrflüssigkeit (Lauge) die Pipette bis zur Marke *m* der Zuleitungscapillare; man stellt diesen Stand her durch Blasen in den Schlauch  $S_3$ , bei Stellung I des oberen Bürettenhahnes. Durch eine Vierteldrehung (Stellung III) wird sodann der Hahn geschlossen. Man beginnt jetzt mit der Erwärmung des Verbrennungsröhrchens, die langsam bis auf  $250^\circ \text{C}$  gesteigert und auf dieser Höhe ohne allzu große Schwankungen erhalten wird. Sobald man diesen Zustand erreicht hat, wird der obere Bürettenhahn aufgedreht (Stellung II) und dann der untere bei hochgestellter Niveauflasche. Bei der sich langsam vollziehenden Überführung des Gases aus der Bürette nach der Pipette und wieder zurück verbrennt der Wasserstoff vollkommen. Man läßt abkühlen, bringt die Sperrflüssigkeit in der Pipette wieder genau bis zur Marke *m* und mißt den Gasrest, wie bei der Buntebürette üblich. Die Volumverminderung abzüglich der Korrektur nach S. 43 entspricht dem Wasserstoffgehalt des Gases.

Für die nun folgende Methanverbrennung sind weitere Änderungen an der Apparatur nicht vorzunehmen, als daß man das Dach mit Thermometer über der Verbrennungsröhre abhebt. Man erhitzt die Röhre bei stärkerer Flamme auf helle Rotglut und leitet den Gasrest wiederholt über das Kupferoxyd, bis keine Volumverminderung mehr stattfindet. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in der Laugenpipette zurückgehalten, es entspricht also die Volumverminderung direkt (ohne Korrektur) dem Methangehalt des Gases. Selbstverständlich kann die Ablesung erst erfolgen, wenn die durch die Nähe der starken Flamme erwärmten Apparateile sich wieder vollständig auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Unter Benutzung des Kühlmantels, in den man Wasser von Zimmertemperatur eingießt, kann die Wartezeit wesentlich abgekürzt werden.

Der unverbrennliche Gasrückstand, vermehrt um das Volumen des vor dem Versuch in der Kupferoxydröhre eingeschlossenen und mitverbrannten Sauerstoffs (Korrektionswert) bezeichnet den Stickstoffgehalt des Gases.

Nach den in der Originalabhandlung angeführten Beleganalysen sind die nach der Jäger'schen Methode erhaltenen Ergebnisse genau. Leider läßt sie in bezug auf rasche Ausführung zu wünschen übrig, da die Methanverbrennung sehr trägen Verlauf nimmt.

Als eine Kombination der fraktionierten Verbrennung über Kupferoxyd nach dem Vorgang von Jäger mit Volummessungen vor und nach der Bildung von Wasser und Kohlensäure und Absorption der letzteren bezeichnen Ubbelohde und de Castro (Journ. f. Gasbel. 54, 810; 1911) selbst das von ihnen durchgebildete Untersuchungsverfahren, bei dem sie übrigens das P e t t e r s s o n'sche Kompensationsrohr (vgl. S. 46) zur Anwendung bringen. Bemerkenswert ist die von den Genannten durchgeführte Berechnung des Äthans, wofür die auf S. 37 gegebenen Regeln gelten. — Hohensee (Journ. f. Gasbel. 54, 814; 1911) hat diese Apparatur weiter ausgebildet, indem er nach dem Vorbilde

des Orsatapparates alle Absorptionsgefäße in feste Verbindung mit der Bürette brachte, unter Einschaltung eines sinnreichen Rillenhahnes, der vier Wege untereinander verbindet.

#### d) Methode von Pfeiffer<sup>1)</sup>.

Apparate: 1) Stativ mit Klammer, Teller und Niveauflaschen-träger; 2) Bürette mit Niveauflasche (zu 1 und 2 vgl. Fig. 22); 3) Drei Pipetten für flüssige Absorptionsmittel nach Fig. 9, S. 28; 4) Phosphorpipette nach Fig. 10, S. 33; 5) Explosionspipette nach Fig. 11, S. 38; 6) Stromerzeuger und Induktor (vgl. S. 63)<sup>2)</sup>. — Die Methode ist besonders für Leuchtgasanalyse ausgebildet. Auf dem Wege der Absorption werden bestimmt:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , O; durch Explosion: H, CO,  $\text{CH}_4$  und N, in einer Operation, nach S. 36. Man umgeht also die zeitraubende und nur unter bestimmten Voraussetzungen zuverlässige Absorption des CO sowie die fraktionierte Verbrennung von H und  $\text{CH}_4$ . Die ganze Analyse wird dadurch auf 40 Minuten abgekürzt, was der Genauigkeit nach S. 46 nur zustatten kommt. Die Zuverlässigkeit des Analysenganges wird durch Czako (Journ. f. Gasbel. 57, 169; 1914) belegt, der mit der Buntebürette durch Absorption 10,4% CO fand, durch Verbrennung 10,3% (Durchschnitt von 6 bzw. 5 Analysen). Vgl. auch Schmidt, Journ. f. Gasbel. 43, 231; 1900. Da die schweren Kohlenwasserstoffe als dampfförmige und gasförmige gesondert bestimmt werden, so läßt sich aus dem Ergebnis der Analyse der Heizwert des Leuchtgases mit guter Übereinstimmung zu anderweitiger Feststellung berechnen (vgl. S. 122).

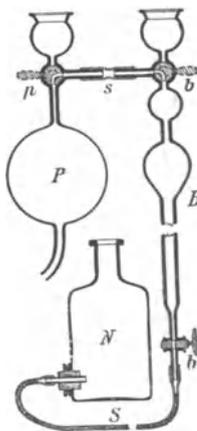


Fig. 20.  
Verbindung von  
Bürette und Pipette.

Wie die Pipetten für flüssige Absorptionsmittel, so ist auch die Bürette mit Aufsatztrichter und Hahn versehen, wodurch bei Verbindung der beiden Apparate (vgl. die schematische Fig. 20) der schädliche Raum und dadurch bedingte Analysenfehler, die sich sonst mit der Anzahl der Hantierungen häufen, vermieden werden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 42, 209; 1899; Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 22; 1907. — Ergänzungswerk zu Muspratts chem. Technologie, Leuchtgas und Gasbeleuchtung 1921, S. 767.

<sup>2)</sup> Die gesamte Apparatur mit geeichter Bürette und kurzgefaßter Anleitung ist erhältlich durch Dr. H. Göckel, Berlin NW 6.

<sup>3)</sup> Das vom Verf. bezeichnete Prinzip mit weiteren Einzelheiten der Untersuchungsmethode ist von Pfeifer-Budapest (Zeitschr. d. Bayer. Revisionsvereins 1907, Nr. 23 u. 24) auch auf die Apparatur eines neuen Orsat-Apparates übertragen worden. Für Leuchtgasanalyse genügt jedoch auch dieser verbesserte Orsat, dessen Konstruktion Verf. schon früher vorbereitet hatte, nicht. Gleiches gilt auch für die von Wilhelmi (Journ. f. Gasbel. 54, 720; 1911) angestrebte Lösung nach dem Orsat-Gedanken.

Ferner zeichnet sich die Leuchtgasbürette, Fig. 21, durch Abteilung eines kugelig aufgeblasenen Raumes  $R$  aus, der sich auf engem, mit Marke  $m$  versehenem Hals erhebt und zur genauen Abmessung des zur Verbrennung bestimmten Gasrestes dient. Der Gesamthalt der Bürette, gemessen von Hahn zu Hahn, ist so groß gestaltet, daß eine Füllung mit Luft zur Verbrennung des vorgenannten Gasrestes ( $R$ ) hinreicht. Für Leuchtgas- und Leuchtwassergasuntersuchungen müssen sich die Räume ungefähr wie 1 zu 5 verhalten. Die genauen Inhaltsangaben sind in Ätzschrift aufgetragen, wie es die Abbildung als Beispiel darstellt; außerdem findet sich unter dem Gesamthalt ( $J$ ) gleich der entsprechende Stickstoffgehalt ( $N_1$ ) der Luft verzeichnet, dessen

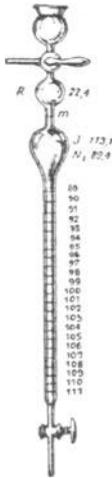


Fig. 21.  
Leuchtgas-  
bürette.

man bei der späteren Ausrechnung bedarf. Die Bürette bietet also die Möglichkeit genauester Ablesung von Gasrest und Luft, die man hintereinander in die Explosionspipette schiebt. — Wie man aus ihrer fernerer Gestaltung erkennen wird, läßt sich, infolge einer Kröpfung des nicht für die Messung beanspruchten Raumes, das eigentliche Meßrohr so eng halten, daß es mit  $\frac{1}{10}$  ccm-Teilung versehen werden kann. Die Teilung hat ihren Nullpunkt dicht unterhalb des oberen Hahnes.

Als Sperrflüssigkeit dient Wasser (vgl. S. 45).

Probenahme des Gases erfolgt, indem man Bürette  $B$  (Fig. 20) durch Hochstellen des Niveaugefäßes bei geöffneten Hähnen  $b_1$  und  $b$  (letzterer in Stellung  $\neg$ ) erst vollständig mit Wasser füllt, die Gasleitung an das kurze Schlauchende  $s$  anschließt und dann bei tiefgestellter Niveauflasche Gas bis kurz unterhalb der Marke 100 ansaugt. Dann dreht man den oberen Bürettenhahn zu,  $\perp$ , desgleichen den unteren, stellt die Niveauflasche wieder hoch und löst die Gaszuleitung.

Abmessung von 100 ccm. Durch vorsichtiges Öffnen des unteren Hahnes läßt man die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke 100 emporsteigen, schließt den Hahn und entläßt den Überschub des Gases durch kurzes Lüften ( $\neg$ ) des oberen Bürettenhahnes. Wenn man jetzt die Hahnbohrung sowie den seitlichen Zuleitungsstutzen vom Aufsatztrichter aus mit Wasser füllt ( $\perp$ ), so darf sich dieser Wasserfaden nach Zurückdrehen des Hahnes in Stellung  $\neg$  nicht mehr bewegen, zum Zeichen, daß die abgemessene Gasmenge genau unter Luftdruck steht.

Alle Ablesungen erfolgen nach 1 Minute Wartezeit. Zur Vermeidung der Parallelaxe empfiehlt sich die Anwendung einer Meniskusblende nach Göckel (Bd. I, S. 82).

Kohlendioxyd. Man verbindet die Laugenpipette (S. 28, die bis an das Küken gefüllt sein muß) mit der Bürette in der Fig. 20 gezeichneten Weise. Die Hähne beider Apparate haben die Stellung  $\perp$ , so daß die Aufsatztrichter miteinander verbunden sind. Gießt man daher in den einen etwas Wasser, so verdrängt es die in der Verbindung  $b-s-p$  befindliche Luft und steigt in dem anderen empor.

Sobald dies erreicht ist, dreht man sowohl Pipettenhahn  $p$  als auch Bürettenhahn  $b$  gleichzeitig um  $90^\circ$  (Stellungen  $\Gamma$   $\bar{\Gamma}$ ) und drückt das Gas aus der Bürette in die Pipette. Während des Übergangs schüttele man den Pipetteninhalt einmal um, damit das aus den Verbindungswegen mitgenommene Wasser mit der Lauge vermischt werde. Sobald das Sperrwasser aus der Bürette bis in den Pipettenhahn  $p$  vorgedrungen ist, schließt man den Bürettenhahn  $b_1$ . Nach Absorption des Kohlendioxyd, die nach 1 Minute als beendet betrachtet werden kann, erfolgt die Zurückführung des Gases: Tiefstellen der Niveauflasche, Öffnen des unteren Bürettenhahnes; wenn dann die Absorptionsflüssigkeit in dem capillaren Hals der Pipette bis an das Hahnküken  $p$  gestiegen ist, was allerdings einige Aufmerksamkeit erheischt, dreht man dieses um  $90^\circ$  (Stellung  $\perp$ ), wodurch das Wasser des Aufsatztrichters das Gas aus der Verbindung  $p-s-b$  nach der Bürette zurückdrängt. Ist diese Verbindung ganz mit Wasser gefüllt, so dreht man die Hähne  $b$  und  $p$  zu und schreitet zur Ablesung.

Benzoldampf wird zur Absorption gebracht in einer mit ammoniakalischer Nickelnitratlösung (nach S. 28) gefüllten Pipette von der nämlichen Art und unter ähnlichen Hantierungen, wie zuvor beschrieben. Um kräftig schütteln zu können, wird jedoch hier die Pipette vom Schlauchstück losgelöst. Wenn nach 3 Minuten langem Schütteln der Gasrest wieder in die Bürette zurückgeführt ist, erfolgt daselbst die Absorption der mitgenommenen Ammoniakdämpfe ohne weiteres durch das saure Sperrwasser. Zur Sicherheit läßt man aber noch etwa  $\frac{1}{2}$  ccm von der nämlichen Flüssigkeit aus dem Aufsatztrichter der Pipette nach dem Bürettenraum fließen.

Äthylen bestimmt man in gleicher Weise mit Hilfe der Bromwasserpipette (S. 30) durch kräftiges Schütteln während 3 Minuten. Zur Entfernung der Bromdämpfe aus dem Gasrest führt man diesen erst direkt in die Laugenpipette über, wobei genau so zu verfahren ist, wie wenn der Rest in die Bürette zurückgeführt werden sollte. Zur Bewegung des Gases saugt man am offenen Teil der Laugenpipette mittels aufgesetzten Schlauches. Dann verbindet man diese Pipette mit der Bürette und bringt den Gasrest nach Füllung der Verbindungswege mit Wasser in die Bürette zurück, wo Ablesung erfolgt.

Sauerstoff. Zu seiner Bestimmung dient die S. 33, Fig. 10 beschriebene Phosphorpipette, die in Verbindung mit der Bürette auch ohne eigenen Aufsatztrichter den schädlichen Raum zu umgehen gestattet, indem man einfach das als Sperrflüssigkeit dienende Wasser bis in den Bürettentrichter bei Stellung  $\perp$  des oberen Bürettenhahnes treibt. Es empfiehlt sich, die Öffnung der Pipettenkugel mit einem Gummischlauch zu versehen, in den man hineinbläst. — Die Hin- und Herführung des Gases gestaltet sich in der einfachsten Weise, da es nichts zu sagen hat, wenn Wasser vom Büretten- nach dem Pipettenraum übertritt oder umgekehrt.

Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Bestimmung dieser 4 Bestandteile erfolgt, wie vorbemerkt, durch Explosion, Messung der Kontraktion des Verbrennungskohlendioxyd und

Hinwegnahme des überschüssigen Sauerstoffs zur Ermittlung des Stickstoffs<sup>1)</sup>. — Der abzumessende Gasrest richtet sich nach der Größe der Bürettenkugel *B* (Fig. 21), die sich zwischen 20 und 22 ccm bewegt. Man entläßt erst den Überschuß durch Hochstellen der Niveauflasche, Öffnen des unteren Bürettenhahnes, dann des oberen,  $\sqcap$ , und Schließen des letzteren,  $\sqsubset$ , sobald die Sperrflüssigkeit bis nahe zur Marke *m* gestiegen ist. Genaue Einstellung erfolgt jetzt durch Zusammenpressen des Gases, indem man die Flüssigkeit noch bis *m* treibt, dann den unteren Bürettenhahn schließt und den oberen kurz lüftet ( $\sqcap$ ) zum Abblasen des Gasüberschusses. Man prüft auf Atmosphärendruck, genau wie für die Abmessung der Hauptgasprobe angegeben. — Nun verbindet man die Pipette mit der Explosionspipette, S. 38, Fig. 11, und verdrängt die in den Verbindungswegen ruhende Luft, indem man dem Bürettenhahn die Stellung  $\sqsubset$  gibt, beide Pipettenhähne öffnet und nun in die Pipettenkugel *B* mittels angesetzten Gummischlauchs bläst, bis das Sperrwasser in den Aufsatztrichter der Bürette vorgedrungen ist. Nach Umdrehen des Bürettenhahnes erfolgt die Überführung des Gasrestes. Man schließt den oberen Pipettenhahn und löst vorläufig die Verbindung.

Zur Abmessung der Verbrennungsluft füllt man die Bürette damit von Hahn zu Hahn: man läßt das Sperrwasser bis zum unteren Hahn ablaufen, schließt den oberen aber erst, wenn der untere nach der Wartezeit von 1 Minute endgültig abgestellt ist. Nachdem die Verbindungswege vom Aufsatztrichter aus mit Wasser gefüllt sind, schließt man wieder die Explosionspipette an und verbindet jetzt die Räume durch Umstellen des Bürettenhahnes,  $\sqcap$ , sowie Öffnen des Pipettenhahnes. Den Wasserfaden in den Verbindungswegen treibt man in die Bürette, um keine saure Flüssigkeit in die Explosionspipette zu bekommen. Dann erst führt man auch die Luft zum Gasrest in die Explosionspipette über, welcher Zustand durch Fig. 22 veranschaulicht wird, und schließt deren oberen Hahn (*a*), sobald das Wasser bis zum Explosionsraum *A* nachgedrungen ist. Den in der letzteren befindlichen Flüssigkeitsrest saugt man vorsichtig nach dem Behälterraum *B* fort, so daß nur noch die U-förmige Verbindung der beiden Kugeln gefüllt bleibt. Hahn *b* wird geschlossen. Es empfiehlt sich, beide Hähne festzudrehen.

Nun erfolgt die Explosion des Gemisches mittels elektrischer Zündung. Man öffnet dann vorsichtig Pipettenhahn *b*, so daß die Sperrflüssigkeit wieder in den Explosionsraum zurückströmt, wobei jedoch Fontänebildung zu vermeiden ist, wegen der Löslichkeit des Verbrennungskohlendioxyds. Sodann führt man den Verbrennungsgasrest, bestehend aus Stickstoff, Kohlendioxyd und wenig Sauerstoff, in die Bürette zurück<sup>1)</sup>, bis auch das Sperrwasser dahin nachgedrungen ist. Die Ablesung bezeichnet die Menge des Verbrennungsgasrestes; dieser, im

<sup>1)</sup> Gasrest und Luftvolumen sind so bemessen, daß das gesamte Explosionsprodukt etwa 100 ccm ausmacht und also bequem in der Bürette zur Ablesung untergebracht werden kann.

Unterschied gegen das Explosionsgemisch (Luft plus Gasrest), bezeichnet die Kontraktion *c*.

Die nun folgende Bestimmung des Verbrennungskohlendioxyds wird mit Hilfe der Laugenpipette in der bereits oben erläuterten Weise vollzogen. Die Summe von *c* + CO<sub>2</sub> bezeichnet die Gesamtkontraktion *C*.

Den Schluß der Analyse bildet die Hinwegnahme des Sauerstoffs zur Ermittlung des Stickstoffvolums N<sub>2</sub>, unter gleichzeitiger Kontrolle des Sauerstoffüberschusses. Die Absorption geschieht unter den für die Sauerstoffbestimmung gültigen Regeln.

An einem Analysebeispiel soll die Reihenfolge der einzelnen Hantierungen, Ablesungen und Rechnungsdaten veranschaulicht werden, unter Vorausschickung des Folgenden. Gasrest *R*, Verbrennungsluft *J* und deren Stickstoffgehalt N<sub>1</sub> finden sich, als konstante Werte für jede Bürette, auf dieser verzeichnet. N<sub>2</sub> entspricht dem gesamten Stickstoff, der zum Schluß die Bürette füllt. N<sub>2</sub> - N<sub>1</sub> = N bezeichnet also den Stickstoff im Gasrest; *V* den verbrennlichen Bestandteil desselben (R - N); CO<sub>2</sub> das Verbrennungskohlendioxyd; *C* die Kontraktion (einschließlich der CO<sub>2</sub>), und es ist nach S. 36:

$$\begin{aligned} H &= V - \text{CO}_2; \\ \text{CO} &= \text{CO}_2 + V - \frac{2}{3} C; \\ \text{CH}_4 &= \frac{2}{3} C - V; \end{aligned}$$

zur Umrechnung auf 100 sind die zunächst für den Gasrest *R* berechneten Mengen H, CO, CH<sub>4</sub>, N mit dem Faktor *G*:*R* zu multiplizieren.

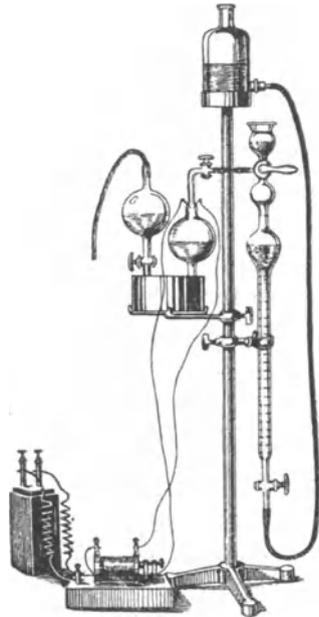


Fig. 22. Zusammenstellung zur Explosion des Gasrestes.

A blesungen	Rechnungsdaten	Im Gasrest R	In 100 Gas
a) Absorption.			
Stand bei Beginn . . . . .	100,0		
Nach Absorption mit			
Lauge . . . . .	98,9		CO <sub>2</sub> = 1,1
Nickellösung . . . . .	98,4		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 0,5
Bromwasser . . . . .	95,05		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 3,4
Phosphor (G) . . . . .	94,3		O = 0,7
b) Explosion.			
Angew. Gasrest (R) . . . . .	22,4	V = 21,9	H = 55,8
Angew. Luft (J) . . . . .	113,1	C = 43,8	CH <sub>4</sub> = 30,7
Stand nach Explosion . . . . .	100,35	CO <sub>2</sub> = 8,65	CO = 5,7
Stand nach Absorption mit			
Lauge . . . . .	91,7		
Stand nach Absorption mit			
Phosphor (N <sub>2</sub> ) . . . . .	89,9	N <sub>1</sub> = 89,4	N = 2,1
		N = 0,5	

Die nach vorstehender Arbeitsmethode erhaltenen Leuchtgasanalysen gestatten die Berechnung des Heizwertes, mit guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen des Calorimeters. Näheres darüber ist unter dem Abschnitt „Heizwert des Gases“, S. 122, nachzulesen.

Ölgas und Leuchtwassergas (ölkarbiertes Wassergas) werden dagegen, wegen der darin vorkommenden höheren Homologen der Kohlenwasserstoffe (vgl. Gräfe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie 1908, 166) genauer untersucht durch Absorption des CO und fraktionierte Verbrennung von H und CH<sub>4</sub>, wozu man jedoch einer Bürette mit höherer Teilung bedarf. Im übrigen richtet sich dann der Analysengang z. Z. nach dem S. 46 ausführlich beschriebenen. — Aus dem Verbrennungskohlendioxyd berechnet man nach S. 37 neben Methan auch das Äthan. — Zur genauen Berechnung des Heizwertes reichen aber auch dann die Analysenergebnisse nicht aus, wegen der Anwesenheit vieler schwerer Kohlenwasserstoffe, die im einzelnen nicht bestimmt werden können.

### Abgekürzte Stickstoffbestimmung.

Die Immediatanalyse auf Stickstoff kann erwünscht sein, um grobe Verunreinigungen der Gase durch Luft oder Feuergase nachzuweisen (vgl. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 60, 509; 1917). Sie erfolgt dem Prinzip nach am einfachsten mittels der Jägerschen Methode (S. 56); und zwar erhält man, wie Knorre nachweist (Chem. Ztg. 33, 77; 1909), bessere Ergebnisse bei direkter Bestimmung aus einer besonderen Gasprobe, als wenn man eine Vollanalyse vornimmt. Auch Wohl (Gas und Wasser, 1914, 370) redet dieser Bestimmungsweise das Wort. Da jedoch die Verbrennung über Kupferoxyd zu langsam vor sich geht und dadurch das Ergebnis in Frage gestellt wird, so bevorzugt O. Pfeiffer eine abgekürzte Bestimmung nach seiner vorbeschriebenen Methode: Etwa 22 ccm Gas (Füllung der Kugel R an der Bürette) werden mit der 6fachen Luftmenge (100 ccm + 1 Füllung der Kugel R) in die Explosionspipette geschickt, daselbst verbrannt, direkt in die Kalipipette übergeführt (vgl. S. 61, unter „Äthylen“,) von da in die Bürette zurück, dann in die Phosphorpipette gebracht und schließlich zur Messung des Stickstoffs N<sub>2</sub> wieder in die Bürette.

Beispiel. Angewandte Gasmenge 22,4 ccm; hinzugefügte Luftmenge 100,0 + 22,4 = 122,4 ccm; hieraus berechnet N<sub>1</sub> = 122,4 · 79,05 = 96,77; N<sub>2</sub> (nach Absorption von CO<sub>2</sub> und O) = 97,9. N somit 97,9 — 96,77 = 1,13, und in 100 Gas

$$= \frac{1,13 \cdot 100}{22,4} = 5,04\% .$$

Um eine größere Gasmenge in Arbeit nehmen zu können, benutzt Johannsen (Journ. f. Gasbel. 52, 104; 1909) eine Explosionspipette aus Stahl, in der 50 ccm Gas mit 50 bis 70 ccm elementarem Sauerstoff verbrannt werden. Dabei ist nicht bedacht, daß unter diesen Verhältnissen eine merkliche Menge Stickstoff mitverbrennt und so der Bestimmung entgeht.

Als ein Versuch muß der von Nadus (Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 265; 1913) beschrittene Weg bezeichnet werden, den Stickstoff durch erhitztes Calciumcarbid zu binden.

## V. Kondensationsgasanalyse.

Wenn schon die volumetrische Analyse von Ölgas und Leuchtgas nach den üblichen Verfahren auf Schwierigkeiten stößt (vgl. S. 64), so versagt dieser Weg vollständig, wenn man größere Reihen von Kohlenwasserstoffen nicht nur in Gruppen bestimmen, sondern vollkommen zerlegen will. Ein Arbeitsverfahren hierfür haben Lebeau und Damiens (Journ. f. Gasbel. 56, 1034; 1913, nach Compt. rend. 156 u. 157) in der Verdichtung der Gasgemische durch Kältemittel und nachfolgende fraktionierte Destillation der Kondensate gefunden. Die angewandte Apparatur besteht im wesentlichen aus einer Quecksilberluftpumpe und einem Verdichtungsgefäß von 50 ccm Inhalt, das zunächst leergepumpt wird. Dann läßt man die Gasprobe in das mit flüssiger Luft abgekühlte Gefäß einströmen, wobei sich die höheren Kohlenwasserstoffe, zunächst auch Methan, zu Flüssigkeiten verdichten. Die nicht verdichteten gasförmigen Anteile, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, auch das Methan werden wieder abgepumpt und nach bekannten volumetrischen Verfahren besonders untersucht. Der verflüssigte Teil wird auf  $-23^{\circ}\text{C}$  (siedendes Chlormethyl) erwärmt, damit Wasserdampf, Benzinkohlenwasserstoffe und Benzolhomologe zurückbleiben. Verdampfende Azetylen- und Äthylenkohlenwasserstoffe werden nach den Verff. (Bull. de la Soc. chim. 13, 563) mit alkalischer Kaliumquecksilberjodidlösung und Vanadinschwefelsäure absorbiert. Die zurückbleibenden Paraffinkohlenwasserstoffe werden bei  $-190^{\circ}$ ,  $-127^{\circ}$  und Zimmertemperatur fraktioniert destilliert und ihrer Menge nach bestimmt.

In Teilanalysen künstlicher Gemische wurde

	bei der künstl. Zusammensetzung	gefunden:
$\text{C}_2\text{H}_6$	35,57%	35,20%
$\text{C}_3\text{H}_8$	43,14,,	44,25,,
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	21,29,,	20,55,,
	100,00%	100,00%

Eine Vollanalyse von Pariser Leuchtgas ergab: 1,81%  $\text{CO}_2$ , 2,12%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 0,48%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 0,096%  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 0,04%  $\text{O}_2$ , 5,66%  $\text{CO}$ , 54,08%  $\text{H}_2$ , 28,59%  $\text{CH}_4$ , 0,75%  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 0,12%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 0,014%  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 3,47%  $\text{N}_2$ ; aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzine, Wasserdampf usw. 2,77%.

Burell und Seibert (Journ. f. Gasbel. 59, 117; 1916) wendeten die Kondensationsanalyse mit einigen Abänderungen auf Erdgas an. Die fraktionierte Zerlegung der Kondensate ließ sich gut durchführen, da die Siedepunkte der einzelnen Kohlenwasserstoffe genügend weit auseinanderlagen:  $\text{CH}_4$   $-160^{\circ}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$   $-98^{\circ}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$   $-45^{\circ}$ , Butan  $+1^{\circ}$ , Isobutan  $-16^{\circ}$ .

Zur technischen Untersuchung der Gasgemische eignet sich die Kondensations-Gasanalyse ihrer Umständlichkeit wegen nicht.

## VI. Besondere Bestimmungsmethoden für einzelne Bestandteile in Straßengas und Rohgas.

Allgemeines. Eine Reihe von Gasbestandteilen, die als Verunreinigungen im Rohgas und Straßengas von Bedeutung sind, entziehen sich ihrer verschwindenden Mengen wegen der volumetrischen Bestimmung; schon die genaue Feststellung des Sauerstoffgehaltes stößt hier auf Schwierigkeiten. Ein gleiches findet statt hinsichtlich der Leuchtgasbestandteile, die in hoher Verdünnung als Verunreinigung der Luft nachgewiesen werden sollen (vgl. Drehschmidt, Journ. f. Gasbel. 40, 517; 1897). — Unter den nachfolgend aufzuführenden gewichtsanalytischen, titrimetrischen und kolorimetrischen Bestimmungsmethoden sei auch der volumetrischen Ermittlung des Kohlendioxydgehaltes gedacht, sofern für diese besondere Apparate konstruiert worden sind, die Vorteile bieten sollen. — Die Bestandteile des reinen Leuchtgases sind im allgemeinen die nämlichen wie diejenigen des Rohgases; ein Unterschied liegt nur in der quantitativen Zusammensetzung. Die verunreinigenden Bestandteile, die im Rohgas hauptsächlich zu suchen sind, werden gelegentlich auch im Straßengas mit Hilfe der nämlichen, unter Umständen nur verschärften Methoden zu suchen sein. Anstatt also eine Trennung in zwei Gruppen eintreten zu lassen, sei hier nur zur rascheren Orientierung die Reihenfolge der zu beschreibenden Prüfungsmethoden nach Art der zu prüfenden Gase kurz angeführt: a) Methan, b) Äthylen, c) Benzoldampf, d) Acetylen, e) Kohlenoxyd, f) Kohlendioxyd, g) Sauerstoff, h) Schwefelwasserstoff, i) organische Schwefelverbindungen, k) Gesamtschwefel, l) Ammoniak, m) Cyan, n) Naphthalin, o) Teerdampf.

Während die Abmessung der Gas mengen bei den volumetrischen Arbeitsverfahren nur in geteilten Meßröhren (Büretten) erfolgt, werden die nach den nachbeschriebenen Verfahren untersuchten Gas mengen nur ausnahmsweise in Büretten abgemessen. Häufig ist die Abmessung von „ruhenden Gas mengen“ in Gefäßen von bestimmtem Inhalt, z. B. in einem Scheidetrichter, nach S. 75. Wo die Anwendung größerer Gas mengen erforderlich wird, werden sie allgemein als „strömendes Gas“ im Versuchsgasmesser (vgl. S. 128) gemessen. — Verfahren zur Schnellmessung (vgl. Bd. I. S. 241) bieten sich im „Rotamesser“, dessen Vorläufer in dem auf S. 137, Fig. 50 abgebildeten Augenblicksgasmesser zu erkennen ist. Auch der von Ubbelohde und Hofsäss (Journ. f. Gasbel. 55, 557; 1912) angegebene „Capomesser“ ist hierunter zu zählen. Beide Arten der Meßverfahren werden durch das spez. Gewicht der Gase stark beeinflußt und sind für genaue Messungen daher nur bedingt brauchbar.

Einheitliche Druck- und Temperaturverhältnisse. Während die volumetrische Gasanalyse nach S. 45 der Umrechnung der Gas mengen auf einheitliche Zustände nicht bedarf, ist solches erforderlich bei allen Verfahren, bei denen die Gase aus den Gewichten auf

Raumengen umgerechnet werden. In diesem Falle müssen auch die angewendeten Gasproben auf gleiche Druck- und Temperaturverhältnisse zurückgeführt werden.

Normalvolum heißt die Raummenge, die das trockene Gas bei 760 mm Barometerstand und 0° C einnimmt. Bezeichnet man das beobachtete Gasvolum mit  $V_1$ , die Temperatur mit  $t$ , den Barometerstand (einschließlich des Druckes in der Gasleitung, wenn aus dieser gemessen, in mm Hg) mit  $b$  und die der Temperatur entsprechende Wasserdampfspannung mit  $e$ , so ist nach dem „vereinigten Gay-Lussacschen und Boyleschen Gesetz“ das Normalvolum

$$V = V_1 \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b - e}{760}.$$

Rechen- und graphische Richtlinientafeln zur Reduktion eines Gasvolumens auf Normalbedingungen s. Bd. I. Tafeln VIII und IX des Anhanges.

In vielen praktischen Fällen, wo es auf die Bewertung des Gases nach Ausbeute, Heizwert usw. ankommt, bezieht man zweckmäßig nicht auf Normalvolum, sondern auf den Zustand bei 15° C und 760 mm, feucht, weil es den natürlichen Verhältnissen näher kommt. Die Umrechnungsformel für dieses technische Gasvolum lautet, da die Dampfspannung bei 15° C gleich 12,7 mm Quecksilberdruck entspricht:

$$V = V_1 \frac{273 + 15}{273 + t} \cdot \frac{b + 12,7 - e}{760}.$$

Eine logarithmische Tafel zur Umrechnung der Gasvolumina nach dem einen oder anderen Ausdruck hat Verf. im Journ. f. Gasbel. 50, 67; 1907, mitgeteilt. Sie ist auf S. 116 vorliegenden Werkes zum Gebrauch für Heizwertberechnungen des Gases abgedruckt, wobei jedoch  $V_1$  (bzw.  $G$ ) als Nenner eines Bruches in die Erscheinung tritt. Zur Umrechnung von Gasmengen hat man also die reziproken Werte zu nehmen bzw. die Logarithmen abzuziehen. Durch Abzug der oberen, gewöhnlichen Zahl erhält man das technische Volum, durch Abzug der unteren, liegenden Zahl das Normalvolum.

#### a) Methan (s. Bd. I, S. 301).

Die Bestimmung kleiner und kleinster Mengen Methan, die nicht mehr durch volumetrische Verfahren hinreichend genau erfaßt werden können, wird im Hinblick auf Gasausströmungen in Zimmerluft und besonders auf die Wetterluft der Bergwerke von erheblicher Bedeutung.

Zum qualitativen Nachweis benutzen Hauser und Herzfeld (Ber. 48, 895; 1915) die Oxydierbarkeit des Methans durch Ozon zu Formaldehyd, der dann durch Morphin und Schwefelsäure angezeigt wird. Die Prüflungsluft wird mit in einer Ozonröhre ozonisierter Luft gemischt und durch einen mit feuchter Glaswolle gehüllten Vorstoß hindurchgesaugt, in dem der gebildete Formaldehyd zurück-

gehalten wird. Sodann wird die Glaswolle in das Reagens gebracht und mit Wasser überschichtet; durch Violettfärbung werden schon 0,02 bis 0,05 g Methan in wenigen Minuten angezeigt.

Gewichtsanalytisch kann Methan bestimmt werden durch Ansaugen der Probeluft, die erst durch Waschen mit rauchender Schwefelsäure, Kupferchlorürlösung und Kalilauge (vgl. unter Abschnitt II) vollkommen von schweren Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd befreit ist, und nachfolgende Verbrennung über Platin oder Kupferoxyd, nach einem der S. 41 bis 44 beschriebenen Verfahren, wobei jedoch im Bergwerksbetrieb nur elektrische Erhitzung nebst zugehöriger Sicherung anwendbar sein dürfte. Den Schluß bildet ein Versuchsgasmesser. Das gebildete Verbrennungskohlendioxyd wird in einem nachgeschalteten Absorptionsrohr mit  $\frac{n}{10}$ -Barytlösung, die mit Phenolphthalein gefärbt ist, aufgenommen und der Barytüberschuß zurücktitriert. Es entspricht dem Verbrauch von 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Barytlösung eine Gewichtsmenge von 0,000 8018 g oder 1,113 ccm Methan.

Besonders für Untersuchung von Grubengas empfiehlt Stuckert (Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 37; 1910, s. a. Bd. I. S. 339) das Interferometer, dessen Wirkung auf der Beugung des Lichtes beruht und der Verschiedenheit der Brechungsexponenten der Gase. Die Genauigkeit des Nachweises geht bei Methan bis auf 0,02%.

### b) Äthylen<sup>1)</sup>.

Während sowohl die dampfförmigen als auch die gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe durch Bromwasser vollständig absorbiert werden, worauf ihre Bestimmung der Gesamtmenge nach beruht (vgl. S. 29), werden hierdurch die ersteren nur mechanisch niedergedrückt, während das Äthylen mit seinen Homologen feste Bromide bildet, aus welchen das Brom durch Thiosulfat nicht mehr herausgeholt werden kann. Haber und Oechelhäuser haben hierauf eine einfache Bestimmungsmethode des Äthylens in Gasgemengen gegründet.

Etwa 90 ccm Gas werden in einer Bunte-Bürette (S. 46) abgemessen. Das Sperrwasser wird in der üblichen Weise bis zum Hahn abgesaugt (genau und wiederholt); dann läßt man an seine Stelle aus einem Porzellannäpfchen, das ganz gefüllt wird, etwa 15 ccm Bromwasser<sup>2)</sup> treten, dessen Stand man abliest. Man saugt noch etwas Wasser nach, bis das in der unteren Kapillare sitzende Brom verdrängt ist, und schüttelt 2 Minuten. Der Büettenraum muß jetzt mit überschüssigen Bromdämpfen erfüllt sein. Man läßt diese noch 2 bis 3 Minuten einwirken und bringt dann starke Jodkaliumlösung in die Bürette, mit der man mehrmals kräftig umschüttelt. Der Büetteninhalt wird sodann in ein Becherglas gespült; daselbst wird das freigemachte Jod mit  $\frac{2}{10}$ n-Thiosulfatlösung titriert.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 43, 347; 1900.

<sup>2)</sup> Wegen des Bromverlustes bei offenen Gefäßen bereitet man halbgesättigtes Bromwasser, das in größerer Menge (einige Liter) bereitzuhalten ist.

Zur Titerstellung des Bromwassers wird ein blinder Versuch angestellt, bei dem man das Bromwasser bis zum nämlichen Teilstrich in der Bürette steigen läßt wie beim Hauptversuch. Dem Unterschied der Thiosulfatmengen der beiden Versuchen entspricht das Äthylen, und zwar ist 1 ccm  $\frac{2}{10}$ n-Thiosulfat gleich 1,2 ccm Äthylen bei 15° und 760 mm Barometerstand. (Einer Reduktion des angewandten Gasvolumens auf gleiche Verhältnisse bedarf es nicht.)

Die Gegenwart von Homologen des Äthylens beeinflusst das Ergebnis nicht, weil die Zahl der bromierbaren Affinitäten sich nur nach den Raummengen richtet. Jedoch kommen nach Fritzsche (Journ. f. Gasbel. 45, 281; 1902) in den industriellen Gasen neben den Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe noch andere, Brom verbrauchende Bestandteile vor, welche die vorbeschriebene Methode zwar für Steinkohlengas noch als hinreichend, aber z. B. für Ölgas als unzulänglich erscheinen lassen.

Fritzsche (l. c. und Zeitschr. f. angew. Chemie 9, 456; 1896) bestimmt das Äthylen durch Auswaschen einer größeren, abgeschlossenen Gasmenge mit Schwefelsäure unter Erwärmung in einem Wasserbade, nachfolgende Zerlegung der Äthylschwefelsäure durch Kochen mit wenig Wasser und Messung des abdestillierten Alkohols durch Bestimmung des spez. Gewichts. Für Leuchtgasuntersuchung erscheint das Verfahren viel zu umständlich.

### c) Benzoldampf.

Als Bestandteil des Leuchtgases, in dem der Benzoldampf nur 1, höchstens 2 Vol.-% ausmacht, fällt dieser doch wegen seiner Leuchtkraft in offener Flamme, die beiläufig diejenige des Acethylens um das 6fache übertrifft, sowie wegen seines Heizwertes, der 7 mal so groß wie der des Leuchtgases ist, ins Gewicht. Von besonderer Bedeutung wird die Bestimmung des Benzoldampfes im Hinblick auf die kalte Karburations des Straßengases und Wassergases (vgl. S. 24) und neuerdings bei der im Gegensatz hiervon angestrebten Entbenzolung des Leuchtgases zur Gewinnung dieses wertvollen Bestandteiles, sowie bei der Destillationskokerei, die auch aus armen Rohgasen Benzol zur Gewinnung abscheidet. — Eine Kritik der vorhandenen Benzolbestimmungsmethoden ist von O. Pfeiffer im Journ. f. Gasbel. 42, 697; 1899 gegeben worden. Berthold (ebenda 59, 321; 1916) nahm dieselbe wieder auf, in besonderem Hinblick auf die Bedürfnisse der Destillationskokerei. Die volumetrische Bestimmung des Benzoldampfes ist zwar inzwischen gelungen (vgl. S. 29 und 61) durch Absorption mit ammoniakalischem Nickelnitrat, indessen haften diesem Verfahren noch kleine Mängel an, die auf der Löslichkeit des Äthylens beruhen. Zur Nachprüfung kann es erwünscht sein, andere Wege als den volumetrischen einzuschlagen; wir beschränken uns auf die Wiedergabe der brauchbarsten.

#### 1. Berechnung mit Hilfe des spez. Gewichtes.

O. Pfeiffer berechnet annähernd den Benzoldampf im Leuchtgas aus dem spez. Gewicht des Gases und der Gesamtmenge der schweren

Kohlenwasserstoffe ( $C_nH_m$ ) in Vol.-%. Man berechnet zunächst aus der Gesamtanalyse und dem experimentell bestimmten spez. Gewicht des Gases das spez. Gewicht  $s$  der schweren Kohlenwasserstoffe  $C_nH_m$ , nach den unter dem Abschnitt D über „spez. Gewicht“ (S. 107) gegebenen Regeln.

Nun sind im folgenden nach Reihe  $\alpha$ ) die spez. Gewichte für

	$\alpha)$	$\beta)$
a) Äthylen, $C_2H_4$ . . . . .	0,9674	} $C_nH_{2n}$ . . . . . 1,0689
Propylen, $C_3H_6$ . . . . .	1,4550	
b) Benzol, $C_6H_6$ . . . . .	2,7041	} $C_nH_{2n-6}$ . . . . . 2,8008
Toluol, $C_7H_8$ . . . . .	3,1875	

Erfahrungsgemäß sind im Leuchtgas die höheren Homologen der beiden Gruppen  $a$  und  $b$  in untergeordneteren Mengen vorhanden, und es ist hier die Annahme gemacht, daß sie etwa  $\frac{1}{5}$  von der Stammsubstanz betragen, wonach sich die unter  $\beta)$  gegebenen durchschnittlichen spez. Gewichte für die beiden Gruppen  $C_nH_{2n}$  und  $C_nH_{2n-6}$  berechnen. Gemische der beiden Gruppen werden daher ein durchschnittliches spez. Gewicht ergeben, das stets zwischen den beiden abgerundeten Werten 1,0 und 2,8 liegt; dasselbe wird sich dem einen Wert um so mehr nähern, je mehr von dem betreffenden Gas oder Dampf vorhanden ist. Ganz allgemein werden sich die Volumina der beiden Gruppen umgekehrt zueinander verhalten wie die Unterschiede ihrer spez. Gewichte gegen das berechnete spez. Gewicht  $s$  des Gemisches  $C_nH_m$ :

$$C_nH_{2n} : C_nH_{2n-6} = (2,8 - s) : (s - 1,0).$$

Der Gehalt an Benzoldampf beträgt daher in je  $(2,8 - s) + (s - 1,0)$  Vol. schweren Kohlenwasserstoffen  $(s - 1,0)$  Volumen, und in der Gesamtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe ( $C_nH_m$ ):

$$= \frac{(s - 1,0) C_nH_m}{(2,8 - s) + (s - 1,0)} = \frac{(s - 1) C_nH_m}{1,8} \text{ Vol.-% Benzol.}$$

Es werden z. B. gefunden 3,7% schwere Kohlenwasserstoffe ( $C_nH_m$ ) und deren spez. Gewicht  $s$  berechnet zu 1,7939; hieraus ergibt sich nach obiger Formel: Benzoldampf = 1,6% und (als Unterschied gegen 3,7) Äthylen = 2,1%<sup>1)</sup>.

Nach den l. c. gegebenen Belegen erhält man trotz mancherlei Einwänden, die sich gegen die rechnerische Benzolbestimmung erheben lassen, bei Leuchtgas recht befriedigende, mit den besten Methoden im Einklang stehende Ergebnisse. Man wird natürlich diesen Weg nur beschreiten, wenn die Unterlagen für die Berechnung nicht erst besonders für diesen Zweck beschafft werden müssen, sondern gelegentlich mitbenutzt werden.

<sup>1)</sup> Wenn man selbst die Homologen ganz vernachlässigt und also nach der Formel  $\frac{(s - 0,9674) C_nH_m}{(2,7041 - s)(s - 0,9674)}$  rechnet, erhält man im angezogenen Beispiel 1,7% Benzoldampf (statt 1,6).

## 2. Bestimmung nach der Kohlenmethode von Berl.

Nach Berl, Andress und Müller (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 125; 1921) läßt sich der Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen auf rasche und genaue Weise in folgender Art bestimmen: Man füllt in ein verlängertes und erweitertes U-Rohr (Fig. 23) ungefähr 30 gr getrocknete, bereits einmal mit Benzol beladen gewesene und dann hiervon wie unten beschrieben befreite Chlorzink-Adsorptionskohle, nach dem Verfahren D. R. P. 290, 656 erzeugt (zu beziehen von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen) ein und schickt, mit einer Geschwindigkeit von rund 250 l pro Stunde, 200 bis 300 l Gas mit einem Gehalte von 20 bis 25 ccm Benzolkohlenwasserstoff je cbm hindurch. Bei an Benzolkohlenwasserstoffen armen Gasen wird entsprechend mehr Gas durchgesetzt. Nach Beendigung des Gasdurchleitens wird im umgekehrten Sinne des Gasstromes Wasserdampf durch das Kohlerohr durchgeblasen, das durch ein Salzbad von außen auf 110 bis 120° erhitzt wird. Die übergehenden Dämpfe werden in einem Kühler niedergeschlagen und das Kondensat in eine Bürette einfließen gelassen, welche durch ein angeschlossenes Überlaufrohr das kondensierte Wasser derart abfließen läßt, daß die Benzolschicht in die Bürettenteilung kommt. Nach 30 Minuten langem Dampfdurchleiten sind alle Benzole übergetrieben. Man macht die Ablesung der abgeschiedenen Benzolkohlenwasserstoffschicht. Dem erhaltenen Resultat sind 0,2 ccm

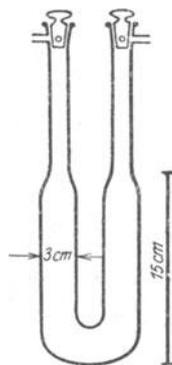


Fig. 23. U-Rohr.

für an den Wandungen der Apparatur anhaftendes Benzol zuzufügen. Die Benzole können durch eine Siedeanalyse in ihre einzelnen Fraktionen zerlegt werden. Das Kohlerohr wird nun vom Dampftopf abgeschaltet, mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und so lange im Heizbade unter Aufrechterhaltung des Vakuums weitererhitzt, bis ein vorher eingesenktes Thermometer eine dem Heizbade nahekommende Temperatur anzeigt. Nach erfolgtem Abkühlen ist die Kohle für einen weiteren Versuch bereit. Die Kohlemethode ist den im nachfolgenden beschriebenen Methoden 3, 4 und 5 in allen Belangen überlegen (vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 332; 1922).

## 3. Bestimmung durch Ausfrieren.

Sainte Claire Deville (Journ. f. Gasbel. 32, 652; 1889, nach Journ. des usines à gaz) bringt das Benzol aus Gasgemischen zur Abscheidung und gewichtsanalytischen Bestimmung durch Abkühlen auf eine konstante Temperatur von  $-22^{\circ}\text{C}$ . Das gefundene Gewicht ist zu vermehren um den Betrag von 23,5 g Benzol für 1 cbm Gas, welche Menge in dem auf  $-22^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Gas zurückbleibt. Dieser Korrektionswert ist sowohl aus der Tension des Benzoldampfes bei  $-22^{\circ}$  berechnet (nach Regnault) als auch durch den Versuch bestätigt.

Zur Aufnahme des kondensierten Benzols dient ein gläsernes Schlangenrohr von etwa 7 mm lichter Weite (Fig. 24), das vor dem

Versuch, mit Gummistopfen verschlossen, gewogen wurde. Es wird dann auf die durch Fig. 25 veranschaulichte Art mit Kältemischung in ein Kühlgefäß eingepackt, das zum Wärmeschutz mit dicken Wänden versehen ist, und das unten einen Abfluß für Tropfwasser besitzt. Als Kältemischung dient das Gemenge von 3 l gut zerstoßenem Eis mit 0,6 l Viehsalz. Ein gleichzeitig eingestecktes Thermometer dient zur Verfolgung der Temperatur, die bei einiger Übung ziemlich gleichbleibend auf  $-22^{\circ}\text{C}$  gehalten werden kann.



Fig. 24. Kühlrohr zur Abscheidung des Benzoldampfes.

Das Gas muß vor seiner Einführung in die Schlange in einem mit scharf ausgeglühtem Chlorcalcium gefüllten Trockenturm gut getrocknet werden. Zur Verbindung mit der Schlange dient ein möglichst kurzes Stück Gummischlauch. Erst hinter dem Apparat findet eine Gasuhr mit Thermometer aufstellung zur Messung des hindurchgeleiteten Gases, dessen Temperatur wieder eine normale sein soll, die aber jedenfalls beobachtet werden muß. Das Benzol scheidet sich nun in der Schlangenhöhre in fester Form ab. Sollte dadurch Verstopfung eintreten, so muß die Röhre vorsichtig aus der Kältemischung gehoben und einen Augenblick in Wasser getaucht werden, so daß das Benzol schmilzt und in dem unteren Sack zusammenläuft. Alsdann kann das Hindurchleiten von Gas unter Kühlung wieder

ungestört seinen Fortgang nehmen. Der Versuch ist auf 6 bis 8 Stunden auszudehnen, bei einem stündlichen Durchgang von 150 l Gas. Man wägt dann wieder die mit den Gummistopfen verschlossene Röhre, um die Menge des aus dem gemessenen Gas abgeschiedenen Benzols zu erfahren, die man auf 1 cbm Gas berechnet und noch um den konstanten Wert 23,5 g zu vermehren hat. — 1 g Benzol = 287 ccm Dampf (Normalvolum). Bezeichnet  $g$  das Gewicht des flüssigen Kondensates,  $V_1$  das Volum des angewandten Gases in Liter,  $t$  seine Temperatur und  $b$  den Druck, so ist der Benzolgehalt

$$= \left( \frac{g \cdot 1000 (273 + t) 760}{V_1 \cdot 273 \cdot b} + 23,5 \right) 0,0287 \%$$

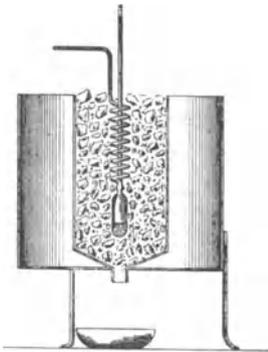


Fig. 25. Kältegefäß zur Abscheidung des Benzoldampfes.

Nach den Devilleschen Versuchen bedarf es eines zweiten Schlangenhöhres zur vollständigen Abscheidung des Benzols nicht. Aus einer Reihe doppelt ausgeführter Versuche geht die Brauchbarkeit des Verfahrens hervor.

An Stelle der Eis-Kältemischung verwendet Neubeck (Journ. f. Gasbel. 58, 610; 1915) Kohlensäureschnee mit Äther. Bei der Abkühlung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  wird noch den Belegen aller Benzoldampf abgeschieden, was auch St. Claire Deville (nach Journ. f. Gasbel. 63, 55; 1920) be-

stätigt. Nach Ott (Journ. f. Gasbel. 60, 99; 1917) übertrifft dieses Verfahren an Eleganz und Genauigkeit das ältere Devillesche, und es ist auch der Paraffinölmethode vorzuziehen, weil man die Benzolkohlenwasserstoffe in reiner Form erhält.

#### 4. Bestimmung als Dinitrobenzol.

Ein Nitriergemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure verwandelt Benzoldampf in den kleinen Mengen, wie sie in Gasgemischen vorkommen, quantitativ in Dinitrobenzol, das leicht gefaßt werden kann, indem es in Wasser schwer, in Äther dagegen leicht löslich ist. In Gegensatz hierzu sind die Reaktionsprodukte des Säuregemisches auf Äthylen leicht löslich in Wasser und mit Äthernicht extrahierbar.

a. Harbeck und Lunge (Zeitschr. f. anorg. Chemie 16, 41; 1898) gründen auf die erwähnte Reaktion eine Methode zur Bestimmung von Benzol neben Äthylen. Die Fünfzehnkugelhöhre *K*, Fig. 26, wird mit etwa 110 ccm Säuregemisch beschickt, bestehend aus gleichen Gewichtsmengen konzentrierter reiner Schwefelsäure und rauchender reiner Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,52. An diese Röhre schließen sich die zwei Waschflaschen *h* und *i*, die zur Hinwegnahme der Säuredämpfe mit Natronlauge beschickt sind. Den Schluß bildet die zur Gasmessung dienende, etwa 1 l fassende Flasche *M*

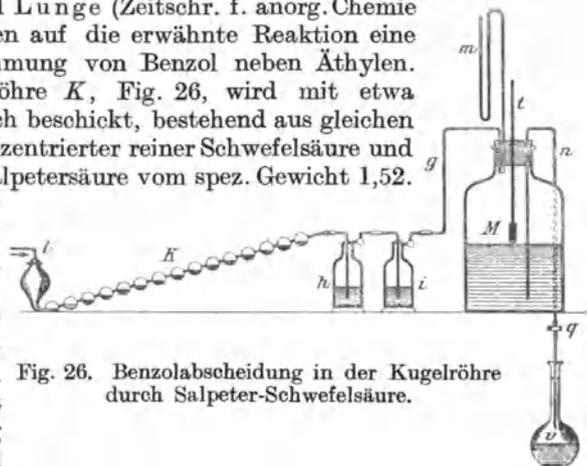


Fig. 26. Benzolabscheidung in der Kugelhöhre durch Salpeter-Schwefelsäure.

mit Wasserfüllung. Diese besitzt einen vierfach durchbohrten Korken, der mit Siegelack luftdicht aufgesetzt ist und die Gaszuleitung *g*, das Heberrohr *n* als Wasserabfluß, das Quecksilbermanometer *m* und das Thermometer *t* trägt. Die Abflußröhre *n* endet etwa 20 ccm unterhalb des Flaschenbodens in einer ausgezogenen Spitze; ein dazwischen geschaltetes Schlauchstück mit Quetschhahn *q* dient zur Regelung des Abflusses in den untergestellten Meßkolben *v*. — Wo Kautschukverbindungen in den von Gas durchströmten Teilen des Apparates unumgänglich notwendig werden, sind solche für genaue Versuche durch Drahtbindungen zu sichern und mit Schellacklösung zu überstreichen. Aller mit den Salpetersäuredämpfen in Berührung kommender Kautschuk ist auf der Innenseite durch Einfetten mit Vaseline gegen den Angriff zu schützen.

Vor dem Versuch steht die über dem Wasserspiegel in *M* eingeschlossene Luft unter Atmosphärendruck; der Quecksilberfaden muß in beiden Schenkeln des Manometers *m* gleich hoch stehen. Man setzt nun die Zuleitung *l* mit der Gasquelle (Leitung) in Verbindung und lüftet den Schraubenquetschhahn *q*, so daß das Sperrwasser des Gas-

messers  $M$  in dünnem Strahl in den Meßkolben abfließt, mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 6 l die Stunde. Der Druck in der Flasche  $M$  soll sich dabei so wenig als möglich ändern. Das ablaufende Wasser ist zu messen. Gegen Ende des Versuchs, wenn noch etwa 200 ccm an 10 l fehlen, öffnet man den Quetschhahn  $q$  stärker, so daß sich der Meßkolben rasch bis zur Marke füllt und in der Flasche  $M$  Unterdruck entsteht. Hahn  $q$  wird nun geschlossen, mit der Zuleitung des Gases aber noch so lange fortgefahren, bis das Manometer  $m$  wieder Atmosphärendruck anzeigt. Zu dem Ende muß man die Tauchung in den Flaschen  $h$  und  $i$  aufheben sowie der Kugelhöhre eine wagerechte Lage geben. — Wenn sich Druck und Temperatur während des etwa 2 Stunden dauernden Versuches nicht geändert haben, so hat man 10 l Gas durch den Apparat hindurchgeleitet, plus dem Volumen der in dem Nitriergemisch zurückgehaltenen schweren Kohlenwasserstoffe und der in den Laugenflaschen verschluckten Kohlensäure des Gases, welche Bestandteile in einer besonderen Probe volumetrisch zu bestimmen sind. Temperatur des Gases an  $t$  sowie Barometerstand sind für die spätere Volumkorrektur aufzuzeichnen.

Zur Abscheidung des im Säuregemisch zurückgehaltenen Dinitrobenzols wird der Inhalt der Kugelhöhre  $K$  in ein 2 l fassendes, zu einem Drittel mit Eis und etwas Wasser gefülltes Becherglas eingegossen und mit Wasser nachgespült. Dann wird mit etwa 300 ccm Natronlauge (1 : 3) unter Eiskühlung neutralisiert. Das Dinitrobenzol scheidet sich bei längerem Stehen größtenteils als schöne, fast weiße Krystallnadeln ab, die zum Teil auf der Oberfläche schwimmen. Die darunter stehende klare Flüssigkeit wird möglichst vollkommen in einen Scheidetrichter abgegossen und durch ein Filter, das man auf einer kleinen Nutsche ausgebreitet hat, filtriert. Zuletzt werden auch die Krystalle auf das Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Schwefelsäurereaktion mehr ergibt. Man wiegt nach Trocknung bei 70 bis 80° oder über Schwefelsäure im Vakuum.

Um noch die im Filtrat und Waschwasser gelöste Dinitrobenzolmenge zu fassen, wird diese gesamte Flüssigkeit auf ein rundes Volumen gebracht, beispielsweise 2250 ccm; hiervon wird  $\frac{1}{10}$ , nach dem Beispiel also 225 ccm, im Scheidetrichter ausgeäthert. Man schüttelt zweimal mit 50 ccm Äther, je 10 bis 15 Minuten. Die vereinigten Auszüge werden in einem Rundkolben durch Destillation vom Äther befreit; die letzten Anteile Äther und Wasser werden durch Hindurchleiten eines Luftstroms entfernt. Der Rückstand enthält noch Salze, die in absolutem Äther unlöslich sind. Er wird daher mit solchem aufgenommen, in eine tarierte Glasschale filtriert und ausgewaschen. Nach Verdampfung des Lösungsmittels erhält man aus der Gewichtszunahme die Menge des Dinitrobenzols, die mit 10 zu multiplizieren und zu der bereits bestimmten Hauptmenge hinzuzufügen ist.

Korbuly (Inauguraldissertation, Zürich 1902) schlägt vor, einen Bruchteil des Reaktionsproduktes direkt auszuäthern, die Auszüge durch Hinzufügen von Pottasche zu trocknen und dann das Filtrat mit der Glinskyschen Siederöhre zu destillieren.

Aus der Gesamtmenge Dinitrobenzol berechnet sich das Benzolgewicht durch Multiplikation mit dem Faktor 0,4645.

Für die Umrechnung auf Raummenge ist zunächst zu beachten, daß 1 l Benzoldampf bei 0° und 760 mm Druck 3,4837 g wiegt, trocken gemessen, und daß Wasserdampf  $\frac{9}{40}$  von der Dichte des Benzoldampfes besitzt. Bezeichnet nun:  $t$  die Gastemperatur;  $b$  den Barometerstand;  $e$  die Wasserdampftension;  $s$  den Gehalt des Gases an  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_7\text{H}_m$  in Vol.-%;  $N$  das Dinitrobenzolgewicht in Gramm;  $W$  den in der Saugflasche gemessenen Gasrest; so berechnet man den Benzoldampfgehalt des Gases wie folgt:

$$\text{C}_6\text{H}_6 = \frac{0,4645 \cdot 760 \cdot N (1 + 0,03665 t) (100 - s)}{3,4837 \cdot W (b - 9 NB \frac{9}{40} e)} \text{ Vol.-%.}$$

b. Vereinfachte Dinitrobenzolmethode von O. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 42, 697; 1899; Chem.-Ztg. 28, 884; 1904). Sie unterscheidet sich von der vorherbeschriebenen dadurch, daß nicht strömendes Gas, sondern ein ruhendes Gasvolum mit dem Säuregemisch zur Reaktion gebracht wird, woraus sich eine Reihe leicht zu erkennender Vorteile ergibt<sup>1)</sup>. Eiskühlung hat sich hier als entbehrlich erwiesen, dagegen ist eine Reinigung des Reaktionsproduktes durch Blutkohle vorgesehen. Das Dinitrobenzol wird nicht durch Wägung bestimmt, wegen der nachweisbaren Verluste beim Trocknen, sondern durch Titration mit Zinnchlorür nach Limpricht (Ber. 11, 35; 1878):  $\text{R}(\text{NO}_2)_2 + 6 \text{SnCl}_2 + 12 \text{HCl} = \text{R}(\text{NH}_2)_2 + 6 \text{SnCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Wenn man das verbrauchte  $\text{SnCl}_2$  gegen  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung auswertet, nach dem Vorgang  $6 \text{SnCl}_2 + 6 \text{J}_2 + 12 \text{HCl} = 6 \text{SnCl}_4 + 12 \text{HJ}$ , so ergibt sich, daß dem Normalgewicht von 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Jodlösung entsprechen

$$\frac{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2}{12 \cdot 10 \cdot 1000} = \frac{168,64}{12 \cdot 10 \cdot 1000} = 0,001405 \text{ g Dinitrobenzol.}$$

Als einziger Apparat zur Messung, Nitrierung des Gases und Ausätherung des Reaktionsproduktes dient ein  $\frac{1}{2}$  l fassender Scheidetrichter, dessen Inhalt genau ausgemessen ist. Vor dem Versuche werden Glashahn und Stöpsel zur Dichtung mit je 1 Tropfen Schwefelsäure eingölt. Der Scheidetrichter wird bei gelüftetem Stöpsel umgekehrt in ein Stativ gespannt und von der Abflußröhre (oben) aus mit dem zu prüfenden Gase gefüllt, das nach 2 Minuten die Luft verdrängt hat. Man schließt, lüftet nach Ablösen des Zuleitungsschlauches den Glashahn einen Augenblick, um Atmosphärendruck herzustellen, und notiert diesen sowie die Temperatur des Versuchsraumes. Nun gießt man in die — nach oben gerichtete — Abflußröhre 2 ccm Säuregemisch (gleiche Teile konz. Schwefelsäure und stark rauchender Salpetersäure). Durch Öffnen des Hahnes läßt man die Säure vorsichtig bis auf den letzten Tropfen ins Innere des Scheidetrichters fließen und verteilt

<sup>1)</sup> Die nachträgliche Ermittlung des angewandten Gasvolumens aus dem Gasrest führt übrigens zu ungenauen Werten, weil auch ein Teil des CO durch das Nitriergemisch zum Verschwinden gebracht wird (vgl. Treadwell und Stokes, Ber. 21, 31; 1888).

die Flüssigkeit durch Neigen wiederholt an den Wandungen. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde hat sich die Benzolabsorption vollzogen. Zu dem nochmals über die Gefäßwandungen verteilten Reaktionsprodukte schüttet man jetzt ohne Verzug 30 ccm konz. Sodaauflösung durch die gewöhnliche Einfüllöffnung und schwenkt um, bis die Dämpfe sich verzogen haben. Man neutralisiert nötigenfalls zu Ende und säuert zum Schluß mit Salzsäure wieder ganz schwach an. Eines besonderen Indicators bedarf es nicht; der Farbumschlag von orangerot (alkalisch) nach weingelb (sauer) bezeichnet die Reaktion hinreichend. Durch Schütteln entfernt man zunächst den Überschuß an Kohlensäure, wobei man den Verschlusstopfen zur Vermeidung von Verlusten festhalten muß bis zur Entlüftung. Sodann wird zweimal mit je 50 ccm Äther, Schüttelzeit 5 Minuten, das Nitrierprodukt ausgezogen und in ein Kölbchen gebracht, in dem sich etwa 1 g scharf getrocknete Pottasche und  $\frac{1}{2}$  g feine Blutkohle befinden. Damit bleibt die anfangs stark gelbrot gefärbte Flüssigkeit mehrere Stunden unter gelegentlichem Schütteln stehen. Sie wird dann in ein 200-ccm-Meßkölbchen filtriert, mit wasserfreiem Äther nachgewaschen und auf ein Wasserbad gestellt zur Abtreibung des Lösemittels. Sobald dies eben erreicht ist, werden etwa 10 ccm Alkohol und genau 10 ccm Zinnchlorürlösung (280 g Zinnchlorür mit 50 ccm konz. Salzsäure und Wasser zu 1 l verdünnt) versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man verdünnt im Kölbchen bis zur Marke mit Wasser und titriert jetzt 20 ccm ( $= \frac{1}{10}$ ) der Flüssigkeit mit  $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung und Stärkekleister (*a*). Zur Titerstellung werden in einem anderen Versuche 10 ccm der Zinnchlorürlösung mit 10 ccm Alkohol im 200-ccm-Meßkölbchen während 10 Minuten erwärmt, verdünnt und hiervon 20 ccm mit Jod titriert, wie vorbeschrieben (*b*). Der Unterschied der Titrations *b* und *a* gibt den Jodverbrauch für Dinitrobenzol an, dessen Gesamtgewicht ( $b - a$ )  $\cdot 10 \cdot 0,001405$  g beträgt.

Die Umrechnung des Dinitrobenzolgewichtes auf Volumprozent Benzoldampf im untersuchten Leuchtgas geschieht auf folgender Grundlage: 1 g Dinitrobenzol = 0,4645 g Benzol; 1 g Benzol = 287 ccm Dampf bei 0° und 760 mm Druck. Bezeichnet man daher das gefundene Dinitrobenzolgewicht mit *g* und die angewandte Gasmenge (Inhalt des Scheidetrichters) mit *J*, so ist der Benzoldampfgehalt in Vol.-%

$$= g \cdot 0,4645 \cdot 287 \frac{(273 + t) 760}{273 \cdot b} \cdot \frac{100}{J} = \frac{37113}{J} \cdot g \cdot \frac{273 + t}{b}$$

(An Stelle des Quotienten 37113 : *J* kann man natürlich eine für den betreffenden Scheidetrichter geltende Konstante treten lassen.) — Die Übereinstimmung der auf titrimetrischem Wege erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen der gewichtsanalytischen Methoden ist eine befriedigende. Die gute Übereinstimmung der einerseits nach Harbeck-Lunge, andererseits nach dem von O. Pfeiffer gewichtsanalytisch festgestellten Benzolgehalte in Leuchtgas geht aus folgenden Beleganalysen hervor, denen zum Vergleich auch die Ergebnisse nach dem volumetrischen Verfahren O'Neills (S. 29) hinzugefügt sind:

Vol.-% Benzoldampf	a	b	c
nach Harbeck - Lunge . . . . .	1,22	1,19	1,14
„ Pfeiffer . . . . .	1,19	1,15	1,27
„ O'Neill . . . . .	1,3	1,05	1,1

Hardwig und Taylor (Journ. Soc. Chem. Ind. 1094; 1910) benutzten das Verfahren gleichfalls zur Nachprüfung anderer Arbeitsweisen.

### 5. Paraffinölmethode.

Aus den Bedürfnissen der Destillationskokerei heraus, die Benzol durch Auswaschen des Gases mit Paraffinöl gewinnt, hat bereits A. Bauer (Dissertation 1890) ein der technischen Gewinnung angepaßtes Verfahren ausgearbeitet, das von Berthold (Journ. f. Gasbel. 59, 325; 1916) wieder zu Ehren gebracht wird. Der von ihm zusammengestellte

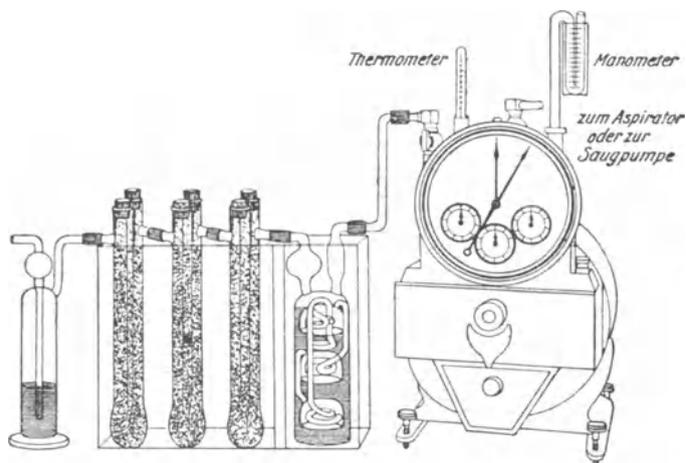


Fig. 27. Auswaschung des Benzoldampfes durch Paraffinöl.

Apparat<sup>1)</sup>, Fig. 27, sieht zunächst zur Entfernung des Naphthalins eine Waschung des Gases mit kaltgesättigter Pikrinsäurelösung vor. Dann wird der Gasstrom durch 3 Chlorcalciumröhren, die in einem Blechkasten durch Eis gekühlt werden, getrocknet. Anschließend folgt eine Benzolwaschflasche mit mehrfacher Waschung, die mit Paraffinöl (Paraffinum liquidum des Deutschen Arzneibuches; Siedep. 360°, spez. Gewicht 0,88 bis 0,89) gefüllt und in einem wärmeisolierten Blechkasten mit Eis und Kochsalz auf etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wird. Den Schluß bildet eine Gasuhr, zweckmäßig mit Druckregler verbunden. Unter Umständen muß der Gasstrom angesaugt werden. Insgesamt werden vor den Benzolwaschern 50 l Gas (bei etwa 20 g/cbm Benzolgehalt) hindurchgeleitet, nach denselben 100 l. In dem gegenüber den Chlorcalciumröhren stärker gekühlten Benzolwaschgefäß werden noch 0,7 g/cbm Wasserdampf abgeschieden, die vom Benzolgewicht abzu-

<sup>1)</sup> Lieferer Rob. Müller, Essen, Kaupenstraße. Gasmesser, verbunden mit Druckregler, von Reinicke, Bochum.

ziehen sind. Nach diesem Abzug bezeichnet die Gewichtszunahme der Waschflasche den Benzolgehalt. Zur Umrechnung in Raummengen bzw. Vol.-% dient wieder die Beziehung, daß 1 g Benzol = 287 ccm Benzoldampf (Normalvolum). Das Paraffinöl kann im Waschgefäß durch Erhitzen auf 120° und Hindurchleiten von trockener Luft wieder brauchbar gemacht werden. Berl und Andreß (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 278; 1921) haben gegenüber Krieger (ebenda S. 199) auf die Unzuverlässigkeit der Paraffinölmethode hingewiesen.

**d) Acetylen** (s. Bd. I, S. 289 und Bd. II, S. 1047).

Im Leuchtgas ist Acetylen von untergeordneter Bedeutung, da es nur bis zu 0,1 Vol.-% vorkommt; sein Nachweis hat hier mehr wissenschaftlichen Wert. In größeren Mengen, bis 1 Vol.-%, findet es sich in den Verbrennungsprodukten der zurückgeschlagenen Bunsenflamme (Pfeiffer, Das Gas, S. 13). — Den colorimetrischen Nachweis liefert A. Schulze (Zeitschr. f. angew. Chemie 29, 341; 1916) durch Einleiten in ein zuerst von Jlosvay (Ber. 32, 2697; 1899) angegebenes Reagens, das gewonnen wird durch Mischen von 0,75 g Kupferchlorid, 1,5 g Ammonchlorid, 3 ccm Ammoniaklösung, 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und Auffüllen auf 50 ccm. Durch Hinzufügen von 6 ccm einer 2proz. Gelatinelösung vor dem Auffüllen wird die Bildung von Niederschlägen vermieden. Bei Gegenwart von Acetylen tritt hellrosa bis kirschrote Färbung auf, beginnend bei Mengen von nur 0,001 ccm Acetylen. Zum colorimetrischen Mengenvergleich werden Luftgemische von bekanntem Acetylengehalt voruntersucht. — Zur gewichtsanalytischen Bestimmung leitet man etwa 50 l mittels Gasuhr gemessenes Gas durch eine schwach ammoniakalisch gemachte Auflösung von etwa 1 g Silbernitrat (Winkler, Gasanalyse, S. 83), die alles Acetylen zu Acetylsilber ( $C_2Ag_2H_2$ ) O, aber auch etwaigen Schwefelwasserstoff bindet. Der alsbald ausfallende Niederschlag ist demgemäß erst weißlich, wird aber nach und nach dunkler. Man wäscht ihn auf einem Filter bis zum Verschwinden der Silberreaktion aus. Dann übergießt man mit verdünnter Salzsäure, um das Acetylsilber in Chlorsilber zu verwandeln, und löst dieses mit Ammoniakflüssigkeit durch Auswaschen des Filters. Die Silberlösung wird wieder mit Salzsäure versetzt, das Chlorsilber gewogen.

1 g AgCl entspricht 0,09078 g oder 82,6 ccm  $C_2H_2$  bei 15° C und 760 mm Druck, feucht<sup>1)</sup>.

Über die quantitative Acetylenbestimmung nach Willstätter vgl. Bd. II. S. 1046.

**e) Kohlenoxyd** (s. Bd. I S. 292).

Kleinste Mengen Kohlenoxyd werden durch Überleiten des von  $CO_2$ ,  $C_nH_m$  und  $O_2$  befreiten Gasmisches über Jodpentoxyd nach dem auf S. 32 beschriebenen Arbeitsgang bestimmt, jedoch nicht

<sup>1)</sup> Litergewicht des Acetylens = 1,1791 (normal); folglich entspricht 1 g AgCl  

$$= 0,09078 \frac{1000 \cdot 288 \cdot 760}{1,1791 \cdot 273(760 - 12,7)} = 82,6 \text{ ccm } C_2H_2 \text{ bei } 15^\circ, \text{ feucht.}$$

durch Messung des gebildeten Kohlendioxyd, sondern durch Titration des in Jodkalium aufgefangenen Jods mit Thiosulfatlösung (Journ. f. Gasbel. 57, 609; 1914). Dem Verbrauch von 1 ccm  $\frac{n}{100}$ n-Thiosulfat entsprechen 0,56 ccm CO. Nach dem Vorgang:  $J_2O_5 + 5 CO = 5 CO_2 + J_2$  entspricht 1 ccm  $\frac{n}{100}$ -Jodlösung 0,7 mg CO.) Aus dem Literaturgewicht des CO (1,2507 g) ergibt sich die Zahl 0,56.

Aus Gasgemischen, die frei sind von Wasserstoff und schweren Kohlenwasserstoffen, bestimmt man das Kohlenoxyd nach Brunck (Zeitschr. f. angew. Chemie 25, 2479; 1912) sicher durch Behandlung mit Palladiumchlorür, das zu Metall reduziert und als solches gewogen wird. Die Anwendungsmöglichkeit ist leider beschränkt.

Ein älteres Verfahren der Bestimmung als Acetylenkupfer ist von J. A. Müller (Bull. Soc. Chim. 1920, 69) neu bearbeitet.

### f) Kohlendioxyd (s. Bd. I, S. 287 und Bd. II, S. 775).

Außer der volumetrischen Bestimmung des Kohlendioxyds in Gasgemischen mittels der zur Gesamtanalyse dienenden Apparaturen kommen noch hauptsächlich zwei Wege in Betracht, deren einer vornehmlich zur genaueren Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes im Straßengas oder in verdorbener Luft führt, während der andere die rasche Ermittlung des Gehaltes im Rohgas zum Ziele hat.

#### 1. Titrimetrische Bestimmung im Straßengas.

Äußerst genau bestimmt O. Pfeiffer das Kohlendioxyd in einem abgeschlossenen Gasvolum von bekannter Größe mittels titrierter Barytlauge und Zurückmessen des Überschusses mittels  $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure (vgl. Bd. I, S. 638). — Eine etwa 2 l fassende Flüssigkeitsflasche wird mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein Knierohr führt, das gegen einen Glasstöpsel leicht ausgewechselt werden kann, während die andere einen Tropftrichter von etwa 50 ccm Inhalt trägt, dessen Abflußröhre bis fast an den Boden der Flasche reicht (Fig. 28). Der Inhalt der Flasche wird mit Wasser austariert bei eingestecktem Glasstöpsel (an Stelle der Knieröhre) und unter Füllung der Tropfröhre bis zum Hahn des Trichters.

Vor dem Versuch gibt man in die Flasche 3 Tropfen Wasser, um das Gas mit Dampf zu sättigen. Zur Füllung mit Gas zieht man einen an die Leitung angeschlossenen Gummischlauch mit dem freien Ende über die Einfüllöffnung des Tropftrichters und leitet nun mehrere Minuten lang Gas durch die Flasche. Die Verdrängung der Luft geht rascher vonstatten, wenn man die Flasche in umgekehrter Lage in ein Stativ spannt. Zum Schlusse zieht man unter noch fortwährendem Hindurchleiten von Gas das Kniestück ab und steckt dafür den Glasstöpsel in die Bohrung des Gummistopfens. Sodann dreht man den Hahn des Tropftrichters zu und hebt die Ver-



Fig. 28.  
Flasche zur  
CO<sub>2</sub>-Be-  
stimmung.

bindung mit dem Gummischlauch auf. Durch kurzes Lüften des Trichterhahns stellt man innerhalb der Flasche Atmosphärendruck her; dieser sowie auch die Temperatur des Versuchsraumes sind aufzuschreiben.

Man gibt jetzt in den Tropftrichter etwas Phenolphthaleinlösung und mittels Pipette 50 ccm Barytlauge (20 g Ätzbaryt in 1 l Wasser gelöst) von bekanntem Titer, die man sofort durch Öffnen des Hahnes in die Flasche fließen läßt unter Nachspülen mit Wasser, wobei man darauf zu achten hat, daß die Abflußröhre des Tropftrichters immer gefüllt bleibt. Es lassen sich so bequem gegen 200 ccm Flüssigkeit in die Flasche bringen, da einerseits das Kohlendioxyd rasch absorbiert wird und so etwa für 100 ccm Platz geschaffen ist, während andererseits dank der Druckhöhe der Wassersäule im Abflußrohr des Tropftrichters das Gas zusammengepreßt wird. Man verteilt nun die Flüssigkeit in der Flasche durch gelegentliches Umschütteln zur Beförderung der Kohlendioxydabsorption; nach 30 Minuten kann die Reaktion als beendet betrachtet werden. Der Trichterhahn wird geöffnet, der Gummistopfen gelüftet und mit Wasser abgespritzt, um anhaftende Barytlauge in die Flasche zurückzubringen, die an den Wänden sitzende Flüssigkeit noch zusammengespült und nun ohne Verzug in der Flasche selbst mit  $\frac{1}{10}$  n-Oxalsäurelösung und Phenolphthalein titriert.

Während der Zeit der Absorption hatte man in ähnlicher Weise den Titer von 50 ccm der Barytlauge festgestellt. Der Unterschied  $n$  von beiden Messungen zeigt also den Laugenverbrauch nach ccm  $\frac{1}{10}$  n. Es entspricht 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge 0,0022 g  $\text{CO}_2$  oder 1,113 ccm  $\text{CO}_2$  bei  $0^\circ \text{C}$  und 760 mm Druck. Bezeichnet man nun den Inhalt der Flasche mit  $v$ , so ist der Kohlendioxydgehalt unter Berücksichtigung der Reduktion auf Normalvolum (vgl. S. 67) in Vol.-%:

$$\text{CO}_2 = \frac{n \cdot 1,113 \cdot 100}{(b - e) \cdot 273} = \frac{\text{Konstante}}{273 \cdot v} \cdot \frac{\text{Variable}}{b - e} = \frac{1,113 \cdot 100 \cdot 760}{273 \cdot v} \cdot \frac{n(273 + t)}{b - e}$$

Wenn also  $v$  ein für allemal ausgemessen ist, so kann man für den als „Konstante“ bezeichneten Teil des Ausdrucks eine einfache Zahl in Rechnung setzen.

## 2. Volumetrische Bestimmung nach Rüdorff.

Ein von Rüdorff (Journ. f. Gasbel. 8, 258; 1865; Polytechn. Journ. 178, 448; Ber. 13, 130; 1880; Cl. Winkler, Industriegase 2, 116; Muspratt, Chemie, IV. Aufl. III, 1154) angegebener Apparat zur Bestimmung des Kohlendioxyds hat dadurch einige Verbreitung in Gasanstalten gefunden, daß seine Handhabung auch dem in Gasanalysen nicht Geübten keine Schwierigkeiten bietet. Die Anwendung einer großen Gasprobe erleichtert die Ablesung besonders. In Rücksicht auf die Eigenartigkeit des Verfahrens kann der an sich veraltete Apparat (Fig. 29) nicht übergangen werden. Es liegt ihm der Gedanke zugrunde, daß in der Flasche  $G$  von bekanntem Inhalt das zu unter-

suchende Gas unter Atmosphärendruck abgesperrt wird, während man das Kohlendioxyd durch Kalilauge absorbiert; diese läßt man aus der aufgesetzten Bürette *P* in solcher Menge in die Flasche fließen, daß der vom absorbierten Kohlendioxyd eingenommene Raum durch die Flüssigkeit wieder ersetzt wird, d. h. daß der Druck in der Flasche sich nicht ändert. Die in der Bürette gemessene Flüssigkeitsmenge gibt also das absorbierte Kohlendioxyd an.

Bei dem ganz aus Glas gefertigten Apparat trägt die Absorptionsflasche *G* drei Hälse mit der Gaszuführung *A*, der Bürette *P* und der Ableitung *B*, welche Teile in die Hälse eingeschliffen und herausnehmbar sind. *A* und *P* sind mit einfachem Glashahn versehen, *B* mit Schwanzhahn, dessen Querbohrung eine Verbindung des Flascheninhalts mit dem Wassermanometer *M* gestattet, während die Winkelbohrung nach außen führt (Pfeil) und entweder das Manometer oder, bei 180° Drehung, die Flasche mit der Außenluft in Verbindung setzt. Die Flasche *G* kann mittels Klemmfeder *F* in ein größeres Gefäß *K* gespannt werden, das zur Einhaltung gleichmäßiger Temperatur mit Wasser gefüllt wird. Wo es sich um die Untersuchung von Rohgas handelt, muß erst Schwefelwasserstoff und Ammoniak, von denen ersteres Gas vollkommen, das letztere grobenteils gleichfalls absorbiert würde, entfernt werden; es geschieht dies am besten durch Waschen des Gases mit schwach essigsaurer Auflösung von Bleiacetat, die sich in zwei Absorptionsflaschen vorgelegt findet. Die Füllung des Apparates mit Gas erfolgt, nachdem alle Schlüsse mit Talg gedichtet sind, durch Einleiten bei *A*, während die Luft durch Schwanzhahn bei *B* nach außen gedrängt wird. Hahn *C* ist vorerst geschlossen. Nach etwa 10 Minuten dauerndem Hindurchleiten wird zunächst der Schwanzhahn um 180° gedreht, so daß jetzt das Manometer mit der Außenluft in Verbindung steht. Sodann wird auch Hahn *A* geschlossen und die Verbindung mit der Gasleitung unterbrochen. Bringt man jetzt den Schwanzhahn *B* in die auf der

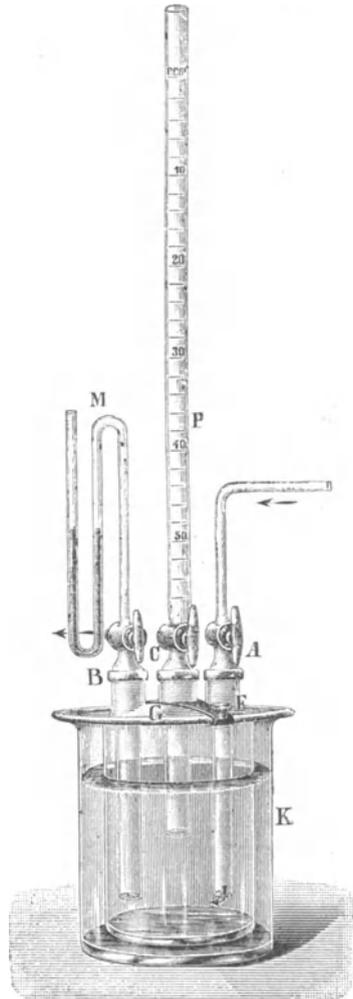


Fig. 29. Rüchhoff'scher Apparat zur  $\text{CO}_2$ -Bestimmung.

Zeichnung gegebene Stellung, so wird das mit Wasser gefüllte Manometer *M* einen in der Flasche noch vorhandenen Überdruck anzeigen; man beseitigt diesen durch rasches Umdrehen des Hahnes, wobei der Gasüberschuß nach außen entweichen kann; man lüftet so oft, bis das Manometer bei senkrechter Stellung des Hahnschlüssels wieder Atmosphärendruck anzeigt. Der Wasserstand in den beiden Rohrschenkeln darf sich auch bei längerer Beobachtung nicht ändern. Nun läßt man aus der in  $\frac{1}{5}$  ccm geteilten und bis zur Nullmarke gefüllten Bürette durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes Kalilauge in die Flasche fließen, wobei man das Manometer stets im Auge hat. Anfangs wird dieses eine Druckvermehrung anzeigen, die jedoch rasch verschwindet, indem das Kohlendioxyd des Gases verschluckt wird. Man läßt die Lauge in dem Maße zufließen, als die Absorption voranschreitet, so daß sich der Stand im Manometer nicht wesentlich ändert. Gegen Schluß wartet man einige Minuten, bis keine weitere Volumen- bzw. Druckabnahme mehr stattfindet; man kann auch die Absorption beschleunigen durch vorsichtiges Schwenken der Flasche, die man zu diesem Zwecke an den beiden äußeren Hälsen anfaßt und aus dem Kühlgefäß herausnimmt. Ist die Reaktion beendet, so läßt man noch so viel Flüssigkeit aus der Bürette in die Flasche fließen, daß Luftdruck wiederhergestellt ist. Man liest ab und bezieht das Ergebnis der verbrauchten ccm Flüssigkeit auf den Gasinhalt der Flasche, wodurch man den Kohlendioxydgehalt erfährt.

Es werden Apparate geliefert von genau 1130 ccm Flascheninhalt mit einer Tabelle, aus der die den verbrauchten ccm Kalilauge entsprechenden Kohlendioxydgehalte in Volumprozent direkt abgelesen werden können (1 ccm Flüssigkeit = 0,0885%  $\text{CO}_2$ ). Dann bedeuten also z. B. 18 ccm verbrauchte Lauge 1,593% Kohlendioxyd. — Der Apparat ist noch zu mannigfacher Anwendung bei der technischen Gasuntersuchung geeignet. Im übrigen ist das Verfahren mehr interessant als praktisch. Daher erübrigt es sich, auf eine Verbesserung des Apparates durch Göckel (Journ. f. Gasbel. 55, 823; 1912) hier näher einzugehen. Der dem Verfahren zugrunde liegende Gedanke erscheint aber weiter entwicklungsfähig.

### g) Sauerstoff (s. Bd. I S. 289).

Für genaue Bestimmung der geringen Beträge an Sauerstoff, die im Leuchtgas vorkommen, reichen die volumetrischen Methoden der technischen Leuchtgasanalyse nicht immer aus. Für die Güte des Leuchtgases ist der geringe Sauerstoffgehalt auch ohne Belang; aber seine Kenntnis für die Fabrikation des Gases ist oft erforderlich, nachdem man fast allgemein dazu übergegangen ist, dem Rohgas vor der Reinigung absichtlich 1 bis 2 Vol.-% Luft beizumischen, um die Wiederbelebung der Reinigungsmasse schon innerhalb der Kästen selbst sich wenigstens teilweise vollziehen zu lassen. Hierbei geht der Sauerstoffgehalt beispielsweise von 0,7 bis auf 0,2% zurück (Journ. f. Gasbel. 57, 572; 1914).

### 1. Colorimetrische Bestimmung durch Pyrogallol.

Auf die intensive Farbstoffbildung beim Zusammentritt von Pyrogallussäure und Ätzlauge bei Gegenwart von Sauerstoff hat O. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 40, 354; 1897) eine colorimetrische Bestimmung des letzteren gegründet. Die Bunte-Bürette bietet ein vorzügliches Instrument, um die genannten Reagenzien unter Ausschluß atmosphärischen Sauerstoffes zusammentreten zu lassen. Hat man nämlich ein sauerstoffreies Gas in der Bürette abgemessen, so braucht man nur in der S. 48 ausführlich beschriebenen Weise das Sperrwasser durch den unteren Bürettenhahn abzuziehen und dafür etwas Lauge einsteigen zulassen; die Pyrogallolösung wird in den Aufsatztrichter gegossen und durch vorsichtiges Öffnen des oberen Hahnes bis auf einen kleinen Rest in die Bürette fließen gelassen. Die sich innerhalb der Bürette vereinigenden Flüssigkeiten ergeben keine Galloflavinreaktion, sofern Sauerstoff nicht zugegen ist. Bei Anwesenheit des letzteren, auch in den geringsten Mengen, tritt die charakteristische, caramelpbraune Färbung auf, wenigstens nach einigem Schütteln. Bis zu 3 bis 4% Luftgehalt des Gases lassen sich die durch verschiedene Sauerstoffmengen hervorgebrachten Farbentöne noch deutlich voneinander unterscheiden.

Der Versuch selbst gestaltet sich, die Kenntnis der Hantierung mit der Bunte-Bürette vorausgesetzt (S. 46), wie folgt: Nachdem 100 ccm Gas in der Bürette abgemessen sind, saugt man das Wasser von unten fort und führt dafür 5 ccm Kalilauge 1 : 2 in die Meßröhre ein. Man bezeichnet die Höhe, die diese Flüssigkeitsmenge in der Bürette einnimmt, ein für allemal mittels eines leisen Feilstriches. Sodann gibt man in den Aufsatztrichter, der vorerst nur in der Capillare Wasser enthält, 0,2 g Pyrogallol, das man mit 2 ccm Wasser übergießt, so auflöst und dann bis auf einen kleinen Rest, der die Capillare abschließen soll, in die Bürette fließen läßt. Durch 2 Minuten langes Umschütteln wird jetzt die Sauerstoffabsorption bewirkt. Hierauf läßt man zum Büretteninhalt von unten so viel sauerstoffreies Wasser (s. u.) treten, daß eine ein für allemal festzuhaltende Marke, am besten 0, erreicht wird. Nach 2 Minuten vom Schluß des Schüttelns ab vergleicht man die eingetretene Färbung mit einer solchen in einem weiten Reagenzglas, die man daselbst in 10 ccm Wasser durch  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung erzeugt hat, indem man die Tönung durch tropfenweisen Zusatz des Färbemittels dem Büretteninhalt gleich macht. Die Beobachtung gewinnt an Schärfe, wenn man die beiden Röhren mit der einen Hand gegen das Licht hält, die andere Hand quer über die Röhren legt und bloß zwischen den Fingern einen Spalt zum Hindurchblicken frei läßt. Die angewandte Tropfenzahl des Färbemittels entspricht einem bestimmten Luftgehalt, der, wie unten angegeben, empirisch hergestellt wird, und der für weitere Fälle aus einer kleinen Tabelle direkt abgelesen werden kann.

Die als Vergleichsflüssigkeit dienende  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung enthält einen Zusatz von 2 Teilen Jodkalium auf 1 Teil Jod, was ihre Färbung bestimmt; in der Verdünnung sind die Töne dieser Flüssigkeit

denjenigen des Galloflavins völlig gleich. Zur Ermittlung des „Titers“ dieser Vergleichsflüssigkeit werden künstliche Gasgemische von  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 3% Luftgehalt in der Bunte-Bürette mit alkalischem Pyrogallol genau nach der zuvor beschriebenen Methode behandelt. Hat man die Bürette bis zur Nullmarke mit Wasser gefüllt, so gibt man in das zur Aufnahme der Vergleichsflüssigkeit bestimmte Reagensglas 10 ccm Wasser und läßt aus einem Röhrchen tropfenweise so viel der Jodlösung hinzufießen, bis die Flüssigkeit denselben Farbenton wie der Büretteninhalt zeigt. Ein Tropfen mehr oder weniger ist für das Auge deutlich unterscheidbar. Beobachtung erfolgt jedesmal 2 Minuten nach Aufhören des Schüttelns. Es wurden beispielsweise für verschiedene Luftgehalte die folgenden Tropfenzahlen gefunden:  $\frac{1}{2}$ % Luft = 4 Tropfen; 1% = 11 Tropfen; 2% = 33 Tropfen; 3% = 66 Tropfen. Es sind dies Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen, deren Grenzzahlen im ungünstigsten Falle einen Fehler von  $\frac{1}{4}$ % Luft (0,05% Sauerstoff) bedingen könnten. Es empfiehlt sich, die gefundenen Werte in einer Schaulinie darzustellen. — Um die auf Luftmengen bezüglichen Werte in solche für den entsprechenden Sauerstoff umzuwandeln, hat man sie mit 0,21 zu multiplizieren.

Die zum Einstellen der Vergleichsflüssigkeit erforderlichen Luft-Gasgemische erzeugt man am einfachsten in der Bürette selbst. Etwa 100 ccm Gas werden in derselben zunächst auf die eine oder andere der bekannten Methoden von Sauerstoff befreit. Sodann mißt man die Luftmenge —  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 oder 3 ccm — mittels einer von der Spitze an geteilten Meßpipette ab, indem man deren Saugende mit der Schlauchleitung des kleinen Wasserbehälters verbindet, der bei der Bunte-Bürette im Gebrauch steht. Man läßt das Wasser in dem Meßröhrchen bis zur gewünschten Marke ansteigen, führt die Spitze in das kurze Schlauchstück, das gewöhnlich den seitlichen Fortsatz des Dreiweghahnes der Bürette bildet, dreht diesen Hahn um 180° und drückt nun die Luft aus dem Röhrchen mittels nachströmenden Wassers in die Bürette. Sodann wird der Hahn wieder zurückgedreht.

Der meist nicht unerhebliche Luftgehalt des Wassers kann bei der Menge, die man in die Bürette beim Auffüllen auf die Marke 0 bringt, bis 0,1 ccm Sauerstoff ausmachen. Um nicht von einer Konstanten abhängig zu sein und um einen schärferen qualitativen Sauerstoffnachweis zu haben, empfiehlt sich die Herstellung von sauerstofffreiem Wasser für die Versuche. O. Pfeiffer gewinnt solches durch Berührung des Wassers mit Zink. Dieses läßt sich besonders reaktionsfähig machen durch Übergießen mit Wasser, dem man 1 oder 2 Tropfen Kupfervitriolauflösung zugesetzt hatte; nach  $\frac{1}{4}$  Stunde läßt man die Flüssigkeit ablaufen und wäscht mit Wasser aus. Derart behandeltes granuliertes Zink füllt man in eine zweifach tubulierte Woulffsche Flasche von  $\frac{1}{2}$  l Inhalt. Durch den einen Tubus führt ein Rohr, das mit *a* bezeichnet sei, bis zum Boden des Gefäßes, unten mit einem Wattebausch endigend, der Zinkoxydflocken zurückhalten soll; das oben herausragende Rohrende ist mit etwa 10 cm langem Gummischlauch nebst Quetschhahn versehen. Der zweite Tubus trägt mittels

doppelt durchbohrten Stopfens zwei kurze Röhren. Die eine, *b*, ragt ein wenig in die Flasche hinein. Die andere, *c*, schneidet mit dem Stopfen in der Flasche ab; oben trägt sie ein Stück Gummischlauch mit Glasstäbchenverschluß. — Die Flasche wird mit Wasser gefüllt, das man zunächst mit Leuchtgas sättigt (Rohr *a* an die Gasleitung, *b* an einen Saugapparat). Durch Aufstoßen der Flasche auf die flache Hand entfernt man zwischen den Zinkstücken sitzend Gas- und Luftblasen. Man verbindet nun Rohr *b* mit dem Leitungsschlauch des zur Bunte-Bürette gehörenden Wasserbehälters und setzt so die Flasche unter Druck. Durch Lüften des Stopfens *c* läßt man die oben angesammelten Gase entweichen. Nach einigen Stunden wird sich das Wasser in der Flasche sauerstofffrei erweisen: wenn man alkalisch macht und mit einem Tropfen Manganchlorürlösung versetzt, so entsteht in einer Probe des Wassers ein völlig weißer Niederschlag von Manganoxydulhydrat. Man entnimmt das Wasser zum Gebrauch aus Rohr *a*, indem man es durch Lüften des Quetschhahnes in den Gummifortsatz und von da in die Bürette, über deren Abflußspitze man den Schlauch schiebt, emporsteigen läßt. Das aus dem oberen Behälter nachfließende Wasser tritt alsbald mit dem Zink in Berührung; da es von diesem in der freien Bewegung gehemmt ist, gelangt es bei allmählicher Entnahme nicht eher an den Boden der Flasche, bevor es seinen Sauerstoff abgegeben hat.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs im Rohgase bedarf es erst der Hinwegnahme des Schwefelwasserstoffs durch Lauge, da dieses Gas bei Gegenwart von Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol eine mehr burgunderrote Färbung hervorbringt.

## 2. Jodometrische Bestimmung.

In Anlehnung an das vorbeschriebene Verfahren bringt Lubberger (Journ. f. Gasbel. 41, 695; 1898) das Gas zur Bestimmung seines Sauerstoffgehaltes innerhalb der Bunte-Bürette mit Alkali und Manganohydrat zusammen, das zu Manganihydrat oxydiert wird. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Jodkalium kann dann nach dem von L. W. Winkler für die Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser angegebenen Verfahren (Bd. I, S. 568) die freigemachte, dem Sauerstoff äquivalente Jodmenge titrimetrisch mit Natriumthiosulfat gemessen werden<sup>1)</sup>.

Für den Versuch sind die folgenden Flüssigkeiten erforderlich:

- a) Jodkaliumlösung (10 g NaOH, 35 g Seignettesalz, 8,5 g KJ, gelöst zu 300 ccm);
- b) Manganlösung (10 g MnCl<sub>2</sub>, gelöst zu 100 ccm);
- c)  $\frac{1}{100}$  n-Thiosulfatlösung (2,482 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 H<sub>2</sub>O, gelöst zu 1 l);
- d) sauerstofffreies Wasser (nach der von O. Pfeiffer S. 84 gegebenen Vorschrift).

Die Abmessung des Gases in der Bürette, etwa 100 ccm, kann in der gewöhnlichen Weise geschehen. Man saugt das Sperrwasser wieder

<sup>1)</sup> Verf. hatte diesen Weg zur Sauerstoffbestimmung des Leuchtgases bereits 1897 versucht, ohne jedoch zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen; vgl. Journ. f. Gasbel. 40, 354; 1897.

von unten fort und läßt hier 3 ccm der Jodkaliumlösung in die Bürette eintreten; vom Trichteraufsatz aus führt man ferner 1 ccm der Manganlösung ein. Nun wird 10 Minuten lang heftig geschüttelt, so daß die Flüssigkeit durch die ganze Bürette geschleudert wird. Dann läßt man von unten 1 ccm konzentrierte Salzsäure einsteigen und schwenkt um. Etwaiger Sauerstoffgehalt des Gases wird jetzt schon qualitativ angezeigt durch Gelbfärbung von ausgeschiedenem Jod. In der sauren Flüssigkeit wird weiteres Jod durch Sauerstoff nicht mehr frei gemacht. Man spült den Büretteninhalt vollkommen in ein Becherglas, durch Nachwaschen vom Aufsatztrichter aus, fügt Stärkekleister hinzu und titriert mit  $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Von dem Ergebnis der Titration sind erfahrungsgemäß 0,3 ccm in Abzug zu bringen. Es bezeichnet nun jedes ccm Thiosulfat 0,12 Vol.-% Sauerstoff, wenn man 100 ccm Gas zum Versuch genommen hatte.

Zur Sauerstoffbestimmung im Rohgas bedarf es auch bei diesem Verfahren erst der Hinwegnahme des Schwefelwasserstoffs.

Nach den Beleganalysen sind die auf solche Weise erhaltenen Ergebnisse ebenso genau wie nach der Methode von O. Pfeiffer; jedoch hat dieser selbst keine Übereinstimmung feststellen können.

## h) Schwefelwasserstoff.

Im Straßengas soll Schwefelwasserstoff, dessen vollkommene Entfernung aus dem Rohgas mittels Reinigungsmasse keine Schwierigkeiten macht, nicht vorkommen. Bezüglich der Spuren, in denen er dennoch gelegentlich auftritt, begnügt man sich gewöhnlich mit dem qualitativen Nachweis (Leiten von etwa 1000 l Gas über Bleipapier); nur in seltenen Fällen wird man dann Anlaß nehmen, seine Menge festzustellen. — Häufiger erfolgt die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes im Rohgase, in dem er zu 1 bis 2 Vol.-% vorkommt; sie gewinnt betriebstechnische Bedeutung im Hinblick auf die Unterhaltung der Reiniger (vgl. Madsen, Journ. f. Gasbel. 58, 234; 1915).

### 1. Gewichtsanalytische Bestimmung mittels Kupfervitriolbimssteins.

Zur Herstellung des Absorptionsmittels werden nach Fresenius (Quantitative Analyse, VI. Aufl. 1, 505) 60 g erbsengroße Bimssteinstücke mit einer Auflösung von etwa 30 g Kupfervitriol unter Umrühren in einer Schale zur Trockne verdampft und dann vier Stunden bei 150° erhitzt. Mit diesem Material wird eine U-Röhre zu  $\frac{5}{6}$  beschickt, das Ausgangsende als letztes  $\frac{1}{6}$  jedoch mit Chlorcalcium. — Zur Untersuchung leitet man das Gas behufs vollständiger Trocknung erst durch einen mit Chlorcalcium beschickten Trockenturm und sodann durch die vorher tarierte U-Röhre, in der das Schwefelwasserstoffgas von dem Kupfervitriolbimsstein vollkommen zurückgehalten wird. Die Messung des Gases erfolgt hinter der Absorptionsröhre mittels einer Gasuhr. Nach Hindurchleiten einer größeren Gasmenge — bei Straßengas mindestens 1 cbm — wird das in der Röhre enthaltene Gas durch trockene Luft verdrängt. Sodann stellt man die Gewichtszunahme

fest, die ohne Umrechnung die absorbierte Menge Schwefelwasserstoff bezeichnet. Es entspricht 1 g desselben 654,9 ccm  $H_2S$  bei  $15^\circ$  und 760 mm Druck in wassergesättigtem Zustand.

Bei Untersuchung von Rohgas dürfte dieses Verfahren nur dann befriedigende Ergebnisse liefern, wenn man durch Vorlage eines großen, mit Watte vollgepfropften Trockenturmes den Teer vollkommen zurückhält und durch eine weitere, mit feuchter, glasiger Phosphorsäure beschickte Absorptionsflasche jede Spur von Ammoniak. Dann erst hätte die Vorrichtung zur Gastrocknung, die U-Röhre mit Kupfervitriolbimsstein und der Gasmesser zu folgen.

Hardwig und Johnson (Zeitschr. f. angew. Chemie 28, II, 55; 1915; nach Journ. Ind. Eng. Chem.) absorbieren den Schwefelwasserstoff in Cadmiumchloridlösung, die sich in einem besonderen Gefäß mit zwei aufgesetzten Büretten befindet. Zum Schluß wird das entstandene Sulfid durch Salzsäure aus der einen Bürette zersetzt und der wieder frei gemachte Schwefelwasserstoff mit gestellter Jodlösung aus der anderen Bürette titriert.

## 2. Titrimetrische Bestimmung.

Für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Rohgas eignet sich nach Bunte (Journ. f. Gasbel. 31, 899; 1888) die Abmessung des Gases in der Bunte-Bürette und Titration in derselben durch Jod in vorzüglicher Weise. Kast und Behrend (ebenda, 32, 159; 1889) weisen die Übereinstimmung mit der gewichtsanalytischen Bestimmung nach und geben, wie auch Czakó (ebenda, 62, 483; 1919) weitere Ausführungsvorschriften. Zu dem Versuch dient eine Auflösung von 1,0672 g Jod (mit Jodkalium) im Liter, von der 1 ccm gerade 0,1 ccm Schwefelwasserstoff bei  $15^\circ$  und 760 mm Druck, feucht, entspricht<sup>1)</sup>. Das zu prüfende Gas wird in die vollkommen trockene Bunte-Bürette (vgl. S. 46) gebracht, nötigenfalls durch Hindurchsaugen mittels einer Gummipumpe. Dann entfernt man einen kleinen Teil des Gasinhaltes durch Absaugen, um Raum für das Reagens zu schaffen. Man läßt aus einem untergehaltenen Schälchen zunächst Jodlösung eintreten, so daß die untere Capillare sowie die Hahnbohrung damit gefüllt ist. Dann läßt man dünne Stärkelösung bis zum untersten Teilstrich (—10) nachfolgen. Durch allmähliche Hinzugabe neuer Jodmengen und wiederholtes Schütteln bis zur beginnenden Blaufärbung erkennt man den Endpunkt der Reaktion sehr genau ( $H_2S + J_2 = 2 HJ + S$ ). Die verbrauchte Jodmenge liest man direkt an der Bürettenteilung ab<sup>2)</sup>. Zur Feststellung der angewendeten Gasmenge, die man ja bis jetzt

<sup>1)</sup>  $1,1450 \text{ g Jod} = 100 \text{ ccm } H_2S, \text{ Normalvolum,} = 100 \frac{(273 + 15) 760}{273 (760 - 12,7)}$  bei  $15^\circ C, 760 \text{ mm, feucht;}$  somit entsprechen 100 ccm  $H_2S$  in diesem Zustande  $\frac{273 (760 - 12,7)}{(273 + 15) 760} \cdot 1,1450 = 1,0672 \text{ g Jod.}$  (Vgl. S. 67.)

<sup>2)</sup> Die bei der zweiten Jodzufuhr aus der Capillare verdrängte Stärkemenge, die als Jod zur Abmessung gelangte, findet ihren Ausgleich durch die erste Füllung derselben Capillare mit nicht weiter gemessener Jodlösung.

noch nicht kennt, verföhrt man nach Schluß der Titration genau so wie bei allgemein üblicher Anwendung der Bunte-Bürette.

Czako (a. a. O.) bevorzugt Rückmessung eines Jodüberschusses mit gleichwertiger Arsenigsäure. — Eine Abart der Bürette zur besonderen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs hat Madsen (Journ. f. Gasbel. 58, 236; 1915) angegeben.

### i) Organische Schwefelverbindungen.

Außer Schwefelwasserstoff kommen im Leuchtgas noch organische Schwefelverbindungen vor, die sich bei den vorherbeschriebenen Methoden der Bestimmung entziehen, deren Kenntnis aber von einigem Interesse erscheint im Hinblick auf ihr Auftreten im Straßengas, da diese Schwefelverbindungen durch die gewöhnliche Eisenoxydreinigung nicht zurückgehalten werden. Als solche Bestandteile sind nachgewiesen: Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, Rhodanwasserstoff, Mercaptan und Thiophen.

#### 1. Qualitativer Nachweis.

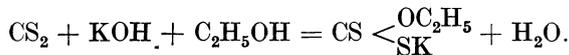
Zum qualitativen Nachweis organischer schwefelhaltiger Gase kann man sich nach Illosva y de Illosva (Bull. Soc. Chim. 1890, 714; nach Chem.-Ztg. Rep.) bequem einer im Bunsenbrenner zurückgeschlagenen Flamme bedienen, bei deren niedriger Temperatur (355 bis 360°) eine Umlagerung des Schwefels unter Schwefelwasserstoffbildung stattfindet. Mit Bleiacetat getränktes Papier wird daher über einem solchen Brenner schon innerhalb einer Minute gefärbt, während es zum Nachweis von Schwefelwasserstoff im ursprünglichen Straßengas bedeutend längerer Zeit bedarf, sofern es überhaupt damit verunreinigt ist.

Auch beim Hindurchleiten von Leuchtgas durch eine erwärmte Palladiumasbeströhre (S. 40) bildet sich nach O. Pfeiffers Beobachtung Schwefelwasserstoff.

#### 2. Schwefelkohlenstoff

bildet weitaus die Hauptmenge der organischen Schwefelverbindungen im Leuchtgas, so daß man oft den gesamten Schwefelgehalt desselben kurzweg als Schwefelkohlenstoff zum Ausdruck bringt.

Der qualitative Nachweis (vgl. Bd. I, S. 655) gelingt nach Vogel (Ann. Chem. 1853, 369) leicht, wenn man das über Chlorcalcium getrocknete Leuchtgas durch eine Auflösung von Ätzkali in absolutem Alkohol behufs Bildung von äthylxanthogensaurem Kali hindurchleitet:



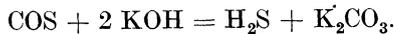
Man destilliert den Alkohol ab, macht mit Essigsäure schwach sauer und fügt etwas Kupfervitriollösung hinzu. Es entsteht bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff eine gelbe Fällung von xanthogensaurem Kupfer.

Quantitative Bestimmung nach A. W. Hofmann (Ber. 13, 1732; 1880). Die auch zum empfindlichen qualitativen Nachweis ge-

eignete Methode beruht auf der Bildung eines wägbaren Additionsproduktes bei der Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Triäthylphosphin. Dieses wird in ätherischer Auflösung auf Natronlauge gegossen, die sich in drei Waschflaschen verteilt findet. Das Gas ist mehrere Stunden hindurchzuleiten; es wird hinter dem Apparat mittels einer Gasuhr gemessen. Die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff wird alsbald durch rosarote Färbung der ätherischen Lösung in der ersten Flasche angezeigt; nicht lange danach beginnen sich Krystalle des Additionsproduktes auszuschcheiden. Sobald auch der Inhalt der dritten Flasche sich zu röten beginnt, sind die beiden ersten in ihrer Wirkung als erschöpft zu betrachten; der Versuch ist abzubrechen. Die Krystallabscheidung wird auf einem tarierten Filter gesammelt und im Vakuum getrocknet; die Gewichtszunahme wird festgestellt. Es entspricht 1 g der Verbindung  $(C_2H_5)_3PCS_2 = 0,3918$  ( $\log. = 0,59306 - 1$ ) g Schwefelkohlenstoff).

### 3. Kohlenoxysulfid (vgl. Bd. I, S. 656),

im Leuchtgas nur gelegentlich zu beobachten (vgl. Ref. aus *Het Gas* im *Journ. f. Gasbel.* **52**, 288; 1909), wird nach York Schwartz (*Chem.-Ztg.* **12**, 1018; 1888) ermittelt, indem man zunächst den Schwefelwasserstoff des Gases in titrierter Jodlösung bestimmt, durch die das Gas in größerer Menge hindurchgeleitet und dann gemessen wird. Sodann wird die Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt, wobei sich die Reaktion vollzieht:



Nach einigen Minuten säuert man an und bestimmt nun den dem Kohlenoxysulfid entsprechenden Schwefelwasserstoff mit der nämlichen Jodlösung.

### k) Gesamtschwefel im Straßengas.

Die Bestimmung einzelner schwefelhaltiger Bestandteile des Gases wird nur ausnahmsweise vorgenommen; sie hat mehr theoretischen Wert und würde für regelmäßige Kontrolle des Gases zu weitläufig sein. Zudem kennt man auch nicht für jeden dieser Bestandteile quantitative Bestimmungsmethoden. Von um so größerem Interesse ist die Kenntnis des gesamten Schwefelgehaltes im Leuchtgas. Bei der Verbrennung des Leuchtgases gelangt der gesamte Schwefel in Form von schwefliger Säure bzw. Schwefelsäure in die Luft, die er in gesundheitlicher Beziehung in ungleich höherem Grade verschlechtert als die gleichzeitig gebildete Verbrennungskohlensäure. Der Gegenwart dieser Oxydationsprodukte des Schwefels ist mit großer Wahrscheinlichkeit auch die nachteilige Wirkung der Gasflamme auf Zimmerpflanzen zuzuschreiben. Außerdem schädigt die schweflige Säure durch ihre bleichende Wirkung empfindliche Farben von Tapeten, Gespinsten, Bildern usw.; endlich befördert die mit Wasserdampf niedergeschlagene Schwefelsäure das Rosten der Eisgegenstände ungemain, während blanke Geräte aus Nickel, Messing (Lampenteile) usw. rasch erblinden; selbst das Glas der Lampenzylinder wird zersetzt und durch einen weißlichen Sulfat-anflug unansehnlich. Webstoffe (z. B. Küchenvorhänge) werden durch

die sauren Niederschläge rasch zerfressen. — Ähnliche Erscheinungen wurden auch von Samtleben (Journ. f. Gasbel. 52, 117; 1909) beobachtet; vergl. auch Kuckuk (ebenda 56, 788; 1913).

Den größten Schwefelgehalt ergeben im allgemeinen die englischen Gaskohlen, und es haben die geschilderten Nachteile in England dazu geführt, einen bestimmten Gehalt als die höchst zulässige Grenze vorzuschreiben; so gestatten die Londoner Behörden als Höchstgehalt nur 60 g Schwefel in 100 cbm Straßengas (Journ. Gaslight 1904, 20). Nichtsdestoweniger sind im Londoner Leuchtgas bis 226 g Schwefelkohlenstoff, entsprechend 190 g Schwefel, nachgewiesen worden (Pfeiffer, Das Gas, S. 35). Nach O. Pfeiffers eigenen Beobachtungen enthielt Leuchtgas aus englischen Kohlen 75 bis 140 g, carburiertes Wassergas nur 20 bis 24 g Schwefel in 100 cbm. Die nachteiligen Wirkungen des Kohlengases entsprachen den oben genannten Erscheinungen.

### 1. Bestimmung des Gesamtschwefels nach Drehschmidt.

Die älteren Methoden zur Bestimmung des Gesamtschwefels, insbesondere die in England ausgebildeten, hat Drehschmidt ausführlich beschrieben in Posts Chem.-techn. Analyse 1888 (vgl. die Originalquellen in der Fußnote<sup>1</sup>). Er hat in Anlehnung an Evans und Poleck (a. a. O.) eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet, nach der die Verbrennungsprodukte des zu prüfenden Gases durch bromhaltige Pottaschelösung geleitet werden. Die gebildete Schwefelsäure wird als Baryumsulfat gewogen.

Zur Ausführung des Versuches dient die Fig. 30 abgebildete Apparatur<sup>2</sup>). Das zu untersuchende Gas wird in einem mit Feinstellhahn versehenen Experimentiergasmesser gemessen und durch Stutzen *a* nach dem im Gehäuse *A* gasdicht eingeschlossenen Bunsenbrenner geleitet. Dieser trägt oben, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, eine Kappe aus Drahtnetz und hat behufs Regulierung seiner Luftzuführungsöffnungen eine verschiebbare Brennerhülse, die so gestellt wird, daß die Flamme eben entleuchtet ist. Gehäuse *A* besteht aus zwei ineinanderpassenden Teilen, die aufeinandergesetzt und durch konischen Schluß gedichtet sind. In den unteren münden noch die Öffnungen eines gabelförmig verzweigten Rohres *b*, durch das die Verbrennungsluft zugeführt wird. Diese tritt durch den unteren seitlichen Tubus in den mit Bimssteinstücken gefüllten Zylinder *B*, wird durch die aus einem Tropftrichter herabtropfende Kalilauge von etwa vorhandenen Schwefelverbindungen befreit und dann durch einen Schlauch nach *b* weiterge-

<sup>1</sup>) Valentin-Tieftrunk: Cl. Winkler, Industriegase, II, 205; Kings, Treatise of Coal-Gas, II, 264; Letheby, Chem. News 1863, 73; Evans-Schilling, Steinkohlengasbel.; Fairley, Journ. of Gasl. 1886, 1153; Vernon-Harcourt, Journ. of Gasl. 1876, 883; Poleck, Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 171; 1883.

<sup>2</sup>) Vereinfachungen der Apparatur nach Hempel (Gasanalyt. Methoden, 3. Aufl., S. 256) sowie auch die nach Harding (Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 537) und Jenkins (ebenda S. 522, beide nach Ref. des Chem. Zentralblatt 1906, 707) lassen einen Vorzug gegenüber der Drehschmidt'schen nicht erkennen.

leitet. Der obere Teil von *A*, durch den der Brenner hindurchragt, trägt eine kreisförmige Tasche mit Quecksilberfüllung zum gasdichten Abschluß des aufgesetzten Glaszylinders *C*. Von diesem führt ein angeschmolzenes Glasrohr, durch Glasschliff verbunden, nach der ersten der Absorptionsflaschen *D*. Die letzte Absorptionsflasche ist an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Als Absorptionsflüssigkeit werden in jeden Zylinder 20 ccm einer 5 proz. Pottaschelösung gegeben, in die beiden

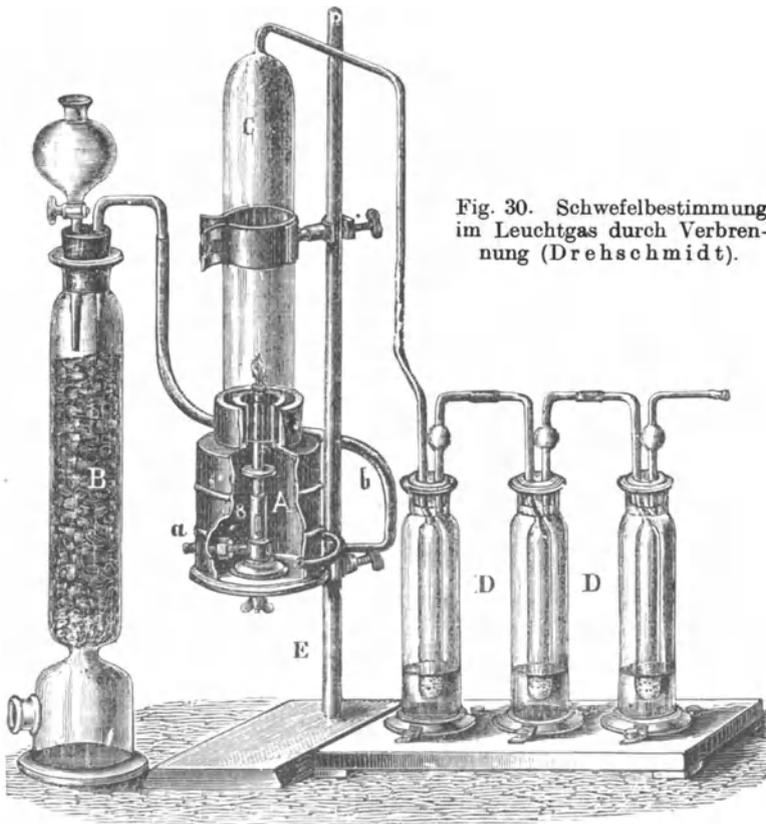


Fig. 30. Schwefelbestimmung im Leuchtgas durch Verbrennung (Drehschmidt).

ersten außerdem einige Tropfen Brom, damit schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert werde.

Zur Vorbereitung der Bestimmung stellt man die Apparateile in Rücksicht auf ihre wenig beweglichen Verbindungen so auf, daß beim Aneinanderschluß keine Zerrungen entstehen. Insbesondere wird schon jetzt der Zylinder *C* mittels des bandförmigen Metallhalters in das Stativ *E* gespannt und durch den Glasschliff mit der ersten Absorptionsflasche *D* verbunden. Das Gehäuse *A* läßt man so weit herunter, daß man es mit dem Brenner unter dem Glaszylinder seitwärts drehen und hier die Flamme entzünden kann. Man stellt sie auf einen Stundenverbrauch

von 20 bis 30 l ein, setzt die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit und bringt das Gehäuse *A* mit dem Brenner in die gezeichnete Lage zurück, sobald der Zeiger des Gasmessers durch eine Nullstellung geht. Unter Umständen muß die Flamme nachgestellt werden; sie soll scharfe Umrisse zeigen. Zu einer Schwefelbestimmung sind etwa 50 l Gas ausreichend.

Nach dem Versuch werden die Apparateile in umgekehrter Reihenfolge wie bei ihrem Aufbau auseinandergenommen, der Zylinder *C* und die Absorptionsflaschen *D* in ein Becherglas ausgespült. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Vertreibung des Broms gekocht und mit verdünnter heißer Bariumchloridlösung versetzt. 1 g  $\text{BaSO}_4 = 0,1373$  g S. Das Ergebnis der Bestimmung wird nach Gramm Schwefel in 100 cbm Gas ausgedrückt. Für sehr genaue Feststellungen wird eine Reduktion der Gasmenge auf technisches Volum nach S. 67 erforderlich.

## 2. Titrimetrische Bestimmung.

O. Pfeiffer verwendet, nachdem vergleichende Versuche dies als angängig erwiesen haben, vom vorbeschriebenen Apparat nur den Hauptteil, nämlich das Gehäuse *A* mit Brenner und dem Zylinder *C*. Diese Apparatur wird auf den Tisch gestellt, der Zylinder nur lose durch ein gewöhnliches Stativ gehalten und mit der S. 99 abgebildeten Waschflasche (ohne Knierohr) so verbunden, daß seine Ableitung in dem weiten Tauchrohr der Waschflasche steckt. Die Verbindungsstelle wird durch Überwurf eines Kautschukschlauchstückes gasdicht gemacht. Durch die zweite Bohrung im Stopfen der Waschflasche wird das Röhrende eines etwa 100 ccm fassenden Chlorcalciumrohres gesteckt, das bis zur Hälfte mit Scherben von Geräteglas gefüllt ist. Diese einfache Absorptionsvorrichtung wird mit etwas Wasser und dann mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge beschickt, die man durch das Chlorcalciumrohr einfließen läßt, so daß auch die Scherben benetzt werden. Dann fügt man noch 1 ccm reinen Wasserstoffsuperoxyds<sup>1)</sup> hinzu und schließt an das freie Ende des Chlorcalciumrohres die Saugleitung zur Wasserstrahlluftpumpe an. — Auch die Waschvorrichtung für die Verbrennungsluft ist wie folgt abgeändert: Eine 1 l fassende Woulffsche Flasche mit 2 oberen Öffnungen trägt einerseits mittels Stopfens ein unten schräg abgeschnittenes Tauchrohr, das eben in die Füllung, starke Natronlauge, eintaucht. Durch den Stopfen der anderen Öffnung ist ein weites, etwa 200 ccm fassendes Absorptionsrohr gesteckt, ähnlich wie bei der Waschflasche für die Verbrennungsprodukte. Dieses Rohr ist lose mit Holzwole vollgestopft. Vor dem Versuch neigt man die Woulffsche Flasche so, daß man durch Blasen in einem Schlauch am freien Ende des Tauchrohres die Lauge in das Absorptionsrohr, zur Benetzung des Holzwole hochsteigen lassen kann. Dann verbindet man das freie Ende des letztgenannten Rohres mit der Luftleitung *b* des Drehschmidtschen Apparates. — Im übrigen gestaltet sich der Versuch genau wie vorbeschrieben; es empfiehlt sich aber, die vorgelegte Waschflasche in einen Blechtopf mit Wasser zu setzen, um zu frühem Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds

<sup>1)</sup> Perhydrol mit 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , von E. Merck, Darmstadt.

vörzubeugen. — Nach dem Versuch spült man die Absorptionsflüssigkeit aus dem aufgesetzten Chlorcalciumrohr in die Waschflasche zurück, zum Schluß mit einem Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung als Indicator, und titriert den Laugenüberschuß mit  $\frac{1}{10}$  n-Säure zurück. 1 ccm Laugenverbrauch entspricht 0,001603 g S, bezogen auf 100 cbm Gas, demnach rund 160 g S. Wurden beispielsweise 48,3 l Gas verbrannt und zur Neutralisation der gebildeten Schwefelsäure 17,3 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH gebraucht, so ist der Schwefelgehalt des Gases =  $\frac{17,3 \cdot 160}{48,3}$  = 57,3 g S in 100 cbm (Reduktion des Gasvolums kann bei dieser Untersuchung füglich unterbleiben).

Für die Zulänglichkeit der titrimetrischen Bestimmung spricht, daß bei der Verbrennung keine meßbare Menge Salpetersäure gebildet wird, daß in einer zweiten Vorlage keine Schwefelsäure mehr absorbiert wird, und daß die titrierte Menge mit der gewichtsanalytisch bestimmten vollkommen gleich ist (vgl. auch Andersen, Journ. f. Gasbel. 57, 574; 1914).

Eine von M. Dickert (Journ. f. Gasbel. 54, 182; 1911) vorgeschlagene Bestimmungsmethode des Gesamtschwefels durch Oxydation mittels alkalischen Perhydrols hat sich nach Bosshard und Horst (ebenda 55, 1093; 1912) als ungeeignet erwiesen. — Es muß auch fraglich bleiben, ob der von Mylius und Hüttner (ebenda 59, 477; 1916) wieder angenommene Weg der Verbrennung des Gases mit Luft über Platin zu brauchbaren Ergebnissen führt. Der Mangel einer Luftwaschung gibt angesichts der kleinen Gasprobe zu Bedenken Anlaß.

### 1) Ammoniak.

Bei der trockenen Destillation der Steinkohle geht der Stickstoff derselben zu einem Bruchteil — etwa nur 10 bis 15% — in der Form von Ammoniak in das Gas über (Muspratt, Ergänzungsband 1921). Die Verwendung des Gases zu Leucht- und Heizzwecken bedingt die vollständige Entfernung des Ammoniaks, das zu den verunreinigenden Bestandteilen zu rechnen ist; gleichzeitig schließt seine Abscheidung aus dem Rohgase der Leuchtgasfabrikation, wie auch in neuerer Zeit dem der Kokereien, die Gewinnung eines sehr wertvollen Nebenproduktes in sich (s. „Gaswasser“, Salmiakgeist und Ammonsalze). Demgemäß kommt der Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Rohgas die Bedeutung zu, das Ausbringen aus dem Kohlegewicht kennenzulernen und dann in viel höherem Grade noch die mit der Zurückhaltung des Ammoniaks belasteten Apparate — insbesondere Wäscher (Skrubber) — auf ihre Wirksamkeit zu überwachen. Man pflegt den Ammoniakgehalt stets in Gramm, bezogen auf 100 cbm gereinigtes Gas, auszudrücken. Es finden sich z. B. im Gase: in der Vorlage 412 g  $\text{NH}_3$ , vor den Skrubbern 375 g  $\text{NH}_3$ , nach den Skrubbern 0,9 g  $\text{NH}_3$ , nach dem Reiniger eine Spur.

Bei normalem Betrieb, richtiger Abmessung und Einstellung der Wäscher wird die Ammoniakabsorption stets nahezu eine vollkommene

sein. Sie kann indessen leicht auf 90, ja selbst 80% und mehr herabsinken, wenn Störungen verschiedener Art eintreten: so bei Überlastung der Apparate durch periodisch gesteigerte Gasproduktion, bei ungenügender Kühlung des Gases, bei schlecht verteilter Berieselung der Wäscher, durch abnorme Steigerung der Temperatur des Waschwassers im Sommer oder durch mechanische Störungen im Wäscherbetrieb. Andererseits wird man danach zu trachten haben, daß keine unnötig reichliche Waschung des Gases stattfindet; einmal, um zu starker Verdünnung des Gaswassers vorzubeugen, die dessen weitere Verarbeitung unwirtschaftlich gestaltet; sodann um die in Wasser leicht löslichen lichtgebenden Bestandteile des Gases, insbesondere Benzoldampf, zu schonen. Die Feststellung der Gaswasserstärke hat also mit der Kontrolle der Wäschertätigkeit durch Bestimmung der Ammoniakabsorption Hand in Hand zu gehen; außerdem wird man die Temperatur des Waschwassers sowie der Kühler und, wenn möglich, die Größe der stündlichen Gaserzeugung aufzuzeichnen haben.

Im Straßengas soll das Ammoniak nur noch höchstens spurenweise vorhanden sein; es dürfte in der Tat selten vorkommen, daß es daselbst einen Gehalt von 0,5 g in 100 cbm überschreitet. Immerhin verlohnt sich die gelegentliche Feststellung, da die Anwesenheit von Ammoniak im Leuchtgas gesundheitlich nicht ganz unbedenklich erscheint. Bei größerem Gehalt im Gase bedingt es, sofern dieses mit rußender Flamme brennt, die Bildung kleiner Mengen von Cyanwasserstoff (Romilly, *Compt. rend.* 65). Außerdem bildet es bei der Verbrennung Spuren von salpetriger Säure und Stickstoffoxyd, die den eigenartigen Geruch der Gasflammen zu bedingen scheinen, wenn solche längere Zeit in einem geschlossenen Raume brennen. Endlich ist von Drehschmidt (*Post, Chem.-techn. Analyse*, 2, 183) darauf hingewiesen worden, daß stark ammoniakhaltiges Gas die Zerstörung der Gasmesser begünstigt, und ferner von Vogel (*Bayer. Ind.- u. Gewbl.* 21, 204), daß solches Gas bei Verwendung für Heiz- und Trocknapparate in Zeugdruckereien und Färbereien empfindliche Farben schädigen kann.

Die Bestimmung des Ammoniaks sowohl im Rohgas als auch im Straßengas erfolgt durch Absorption und Messung mit Säure von bestimmtem Gehalt, durch die das Gas hindurchgeleitet wird, bevor es in einen Versuchsgasmesser gelangt. Als Indicatoren eignen sich am besten die Auflösungen von Methylorange (wässerig, 1:1000) oder Dimethylamidoazobenzol (alkoholisch, 1:200) oder am besten Methylrot (*Bd. I, S. 89*). Bei Untersuchung von stark teerhaltigem Rohgas, das die Absorptionsflüssigkeit braun färbt und die Erkennung des Farbumschlages bei der Titration erschwert, empfiehlt sich Fluorescein, das die Neutralisation der Säure durch Verschwinden der Fluorescenz anzeigt, was besonders leicht beobachtet werden kann, wenn man das Glas mit der zu titrierenden Flüssigkeit auf einen Bogen schwarzes Glanzpapier stellt. Gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sind die genannten Indicatoren vollständig unempfindlich, so daß es des Auskochens dieser Gase vor dem Zurücktitrieren der überschüssigen

Säure nicht bedarf. Rosolsäure in alkoholischer Lösung, gleichfalls als Indicator verwendet, ist nicht ganz unempfindlich gegen die beiden Gase.

### 1. Bestimmung mit Hilfe des Gasmessers.

Als Absorptionsflasche dient nach Tieftrunk<sup>1)</sup> das beistehend abgebildete (Fig. 31) hohe zylindrische Gefäß *A* mit eingeschlifftem Glasstopfenverschluß, der die Gaseinleitungsröhre und auch einen Stutzen zur Ableitung trägt. Die doppelt tubulierte Flasche *B* enthält Natronlauge oder Bleiacetatlösung, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, welcher den am Ende der Versuchsanordnung stehenden Gasmesser schädigen könnte. Durch den ersten Tubus mit Gummistopfenverschluß wird das Gas unter Tauchung eingeleitet. Der den Ausgang vermittelnde Tubus trägt mittels Glasschliffes einen zylindrischen Aufsatz *h*, der von oben her durch abnehmbaren Glasverschluß mit Watte beschiekt werden kann, die den Zweck hat, Teerdämpfe zurückzuhalten. Diese Vorsicht erscheint nur geboten, wenn Gasproben vor dem Teerscheider genommen werden. Hieran schließt sich eine gewöhnliche Experimentiergasuhr. Vorzüglich eignet sich zum Auffangen des Ammoniaks die von Drehschmidt angegebene Absorptionsflasche für Cyanbestimmung (s. S. 99, Fig. 33), weil die geringe Tauchhöhe auch bei niedrigem Gasdruck die Waschung gestattet. Ähnlichen Erfolg erreicht man auch mit der Waschflasche nach Volhard, dann aber auch mit der Schraubenwaschflasche von Greiner-Friedrichs (Bd. I, S. 798).

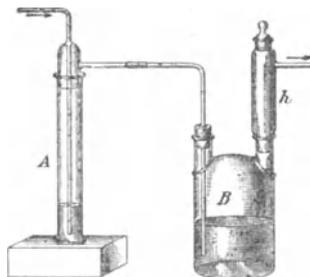


Fig. 31. Ammoniakbestimmung im Rohgas.

Der Durchgang des Gases wird auf etwa 30 bis 40 l stündlich eingestellt. Bei den erheblichen Druckschwankungen des Gases innerhalb des Fabrikationssystems bedarf es häufiger Nachregelung. Soll die Entnahme aus den unter Unterdruck stehenden Röhren stattfinden, d. h. vor dem Sauger, so bedient man sich an Stelle der Gasuhr eines größeren Aspirators, der zugleich zur Gasmessung benutzt wird wie bei Fig. 26, S. 73.

Je nachdem ein an Ammoniak reiches oder ärmeres bzw. fast davon freies Gas zu untersuchen ist, gibt man in die Absorptionsflasche die folgenden Säuremengen (Salzsäure oder Schwefelsäure) von verschiedener Stärke, unter Hindurchleiten verschiedener Gasmengen:

	Titrierflüssigkeit		Gasmenge	1 ccm Titrierflüssigkeit
	Menge	Stärke		
A. Rohgas, vor den Skrubbern	25 ccm	$\frac{1}{1}$ n	~ 60 l	0,01703 g NH <sub>3</sub>
B. „ nach denselben . .	10 ccm	$\frac{1}{10}$ n	~ 80 l	0,001703 g NH <sub>3</sub>
C. Straßengas . . . . .	5 ccm	$\frac{1}{20}$ n	~ 100 l	0,000852 g NH <sub>3</sub>

Als Beispiel sei angenommen, man hätte zur Überwachung der Wäschertätigkeit vor den Apparaten Gas durch 25 ccm  $\frac{1}{1}$ -Schwefelsäure geleitet. Nach dem Versuch wurde die Titrierflüssigkeit in ein Becherglas gespült und mit 2 Tropfen

<sup>1)</sup> Winkler, Industriegase, 2, 75, S. 285 und Journ. f. Gasbel. 21, 290; 1878.

Dimethylamidoazobenzol versetzt. Es mußten bis zum Farbenumschlag (rot nach gelb) 7,3 ccm n-Natronlauge hinzugefügt werden, wonach sich also der Säureverbrauch für die Bindung des Ammoniaks zu  $25 - 7,3 = 17,7$  ccm n-Schwefelsäure berechnet, entsprechend  $\frac{17,7 \cdot 0,01703 \cdot 10\,000}{65} = 463,7$  g  $\text{NH}_3$  in 100 ccm Gas. — Gleichzeitig seien hinter den Skrubbern 78 l Rohgas durch 10 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure geleitet und der Säureverbrauch durch Zurücktittieren zu 6,3 ccm bestimmt worden; dem entspricht  $\frac{6,3 \cdot 0,001703 \cdot 10\,000}{78} = 1,38$  g  $\text{NH}_3$ . Es gelangten demnach von 463,7 g  $\text{NH}_3$  zur Absorption  $463,7 - 1,4 = 462,3$  g; d. i.  $\frac{462,3 \cdot 100}{463,7} = 99,70\%$   $\text{NH}_3$ .

## 2. Für die Fabrikpraxis bequeme Apparate,

die von Tieftrunk (Journ. f. Gasbel. **21**, 298; 1878) und von Knublauch (ebenda **24**, 153; 1881) angegeben wurden, verdienen besonders darum Beachtung, weil die Messung nicht durch die unhandlichen und teuren Gasuhren, sondern durch einfache Aspiratoren vermittelt wird, die ihren Platz in dem Fabrikationssystem dauernd behalten, wodurch die häufige Nachprüfung wesentlich erleichtert wird. Zur Absorption verwenden die Genannten ein Mindestmaß von titrierter Säure, die mit einem Indicator von vornherein schwach gefärbt ist. Durch eine abgemessene Menge derselben wird so viel Gas geleitet, bis Farbenumschlag zu bemerken, d. h. alle Säure verbraucht ist. Des Zurücktittierens bedarf es also hier nicht; man kann durch Beobachtung der hindurchgeleiteten Gasmenge die Berechnung des Ammoniakgehaltes ohne weiteres ausführen.

Knublauch hat der ganzen Versuchsanordnung solche Abmessungen gegeben, daß man sogar an einer Wasserstandsskala des Aspirators den Gehalt an Ammoniak in 100 ccm Gas direkt ablesen kann. Er wendet die Absorptionssäure in zwei verschiedenen Stärken an; die stärkere, vor den Wäschern gebrauchte (mit S bezeichnet), wird dargestellt durch Verdünnen von 100 ccm n-Schwefelsäure auf 4240 ccm. Bezeichnet man mit  $v$  die Anzahl Liter des bei der Untersuchung durchgesaugten Gases, so ergibt sich der Ammoniakgehalt aus der Formel  $1000 : v = g \text{ NH}_3$ .

Die zweite, schwächere (mit R bezeichnete) Säure, die hinter den Skrubbern (vor den Reinigern) zu gebrauchen ist, wird aus der stärkeren Säure durch hundertfache Verdünnung hergestellt. Man hat alsdann  $10 : v = g \text{ NH}_3$ .

Fig. 32 zeigt die Versuchsanordnung<sup>1)</sup>, durch Leitung  $G$  mit einem Fabrikationsrohr in Verbindung stehend. Um eine Untersuchung des Rohgases vor den Wäschern zu machen, schaltet man vorerst  $B$  aus, verbindet die Schläuche mittels eines Stückes Glasrohr, öffnet  $G$  und  $W$  und saugt so das in der Leitung stehende Gas fort. Währenddessen gibt man in die Absorptionsflasche  $B$  25 ccm der dem Apparat beigegebenen Säure  $S$  (Skrubber) und färbt dieselbe mit Rosolsäurelösung stark gelb. Nachdem der Aspirator von neuem, jetzt bis zum

<sup>1)</sup> Zu beziehen von Ströhlein & Co., Düsseldorf, Adersstr. 93.

Nullpunkte, gefüllt ist, wird *B* eingeschaltet. Man öffnet zuerst *G*, dann *W* und saugt das Gas (zweckmäßig etwa 1 l in 3 Minuten) durch die Schwefelsäure. Ist die Endreaktion (das Rotwerden der Flüssigkeit) eingetreten, so schließt man *W*, dann *G* und liest den Wasserstand in *A* ab. War das Wasser beispielsweise bis zur Marke 200 abgefließen, so beträgt der Ammoniakgehalt 200 g in 100 cbm Rohgas.

Falls sehr viel Ammoniak vorhanden sein sollte (mehr als 300 g), wiederholt man den Versuch unter Anwendung von 50 ccm Säure. Das Ergebnis der Ablesung ist dann zu verdoppeln.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Rohgas nach den Wäschern verwendet man 25 ccm der ebenfalls dem Apparat beigegebenen Säure *R* (Reinigung). Ist mehr Ammoniak als 20 g vor der Reinigung vorhanden, was bei mangelhafter Kühlung der Fall sein kann, so verfährt man wie schon oben angegeben, d. h. man legt z. B. 50 ccm der Säure *R* vor und verdoppelt das Ergebnis der Ablesung.

Zur Prüfung des Straßengases wird von S. Elster, Berlin, eine Gasuhr in den Handel gebracht, die nach Durchgang von 100 l den weiteren Zufluß selbsttätig unterbricht. Dem Apparat wird ein Absorptionszylinder und gestellte dünne Säure, die mit Rosollösung gefärbt ist, nebst einer 1 ccm-Pipette beigegeben.

O. Pfeiffer verbindet die Bestimmung mit der des Naphthalins (siehe S. 101, Anm. 2).

### m) Cyan (vgl. Bd. II, S. 1054).

Ein kleiner Teil vom Stickstoffgehalt der Gaskohle, beiläufig bloß 2 bis 3% desselben, geht bei der trockenen Destillation in das Gas in Form von Cyan nebst seinen Verbindungen über; es treten auf neben freiem Dicyan und Cyanwasserstoff: Cyanammon, Cyanmethyl, Schwefelcyanwasserstoff, Cyansulfid, Schwefelcyanammon. Ein kleiner Teil geht schon in der Vorlage, den Kühlern und Wäschern in das Gaswasser über; doch nicht so viel, wie bei der Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen zu erwarten wäre, weil durch die Gegenwart von viel Kohlensäure stets wieder Cyanwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Außerdem wird ein kleiner Rest durch Ammonpolysulfid stets in Rhodan verwandelt. Das Cyan kommt daher, wie O. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 41, 69; 1898) nachgewiesen hat, in älterem Gaswasser überhaupt nur in Form von Rhodanwasserstoffsäure (0,13%) und von Ferrocyanwasserstoffsäure (0,05%) vor. Die Hauptmenge wird von der Eisenoxydmasse in den Reinigerkästen zurückgehalten; doch verbleibt ein namhafter Teil im Straßengas. Leybold (Journ. f. Gasbel.

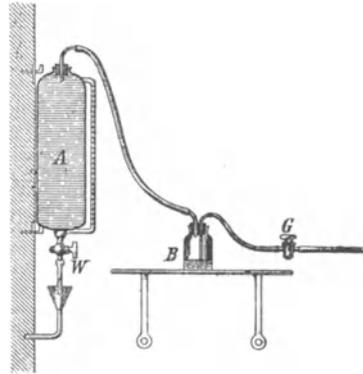


Fig. 32. Standfester Absorptionsapparat für  $\text{NH}_3$ -Bestimmung im Rohgas.

33, 366; 1890) fand die nachfolgenden Mengen Cyanwasserstoff, berechnet als Cyan, in 100 cbm Gas:

In der Vorlage . . . . .	256,1 g			
Nach der Kühlung . . . . .	246,5 „	Durch Kühlung . . . . .	3,76	
„ dem Wäscher . . . . .	242,4 „	„ Waschung . . . . .	1,62	
„ „ 1. Reiniger . . . . .	126,8 „	„ 1. Reiniger . . . . .	45,09	} Reini- gung 71,45 %
„ „ 2. „ . . . . .	80,2 „	„ 2. „ . . . . .	18,20	
„ „ 3. „ . . . . .	59,3 „	„ 3. „ . . . . .	8,16	
Im Behältergas . . . . .	39,7 „	„ Behälter . . . . .	7,67	
		Verbleibt im Gas . . . . .	15,50	

Bei nasser Cyanwäsche verbleiben nur etwa 5% des Cyans im Gase (Keppler, Journ. f. Gasbel. 47, 245; 1904). Im übrigen haben eine ähnliche Verteilung auch Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 35, 269; 1892) und Bärenfänger (ebenda 47, 389; 1904) festgestellt. In rohem Koks-ofengas hat Bertelsmann (Technologie der Cyanverbindungen 1906, 121) im höchsten Falle nur 150 g Cyanwasserstoff gefunden. Die Cyanmengen im Leuchtgas sind also, wenn man die gleichzeitig auftretenden Ammoniakmengen ins Auge faßt (vgl. S. 93), keineswegs geringfügig. Sie gewinnen erhöhte Bedeutung durch den erheblichen Handelswert des Stickstoffes in seiner Bindungsform als Cyan, der ein Vielfaches gegenüber dem Stickstoffwert der Ammonverbindungen beträgt.

Die Bestimmung des Cyangehaltes im Rohgase kann dazu dienen, wie schon aus der Tabelle über den Verbleib des Cyans hervorgeht, um die Tätigkeit der Trockner, Reiniger oder Cyanwäscher zu überwachen im Hinblick auf die Gewinnung dieses wertvollen Bestandteiles.

Während also die Prüfung des Rohgases in den einzelnen Abteilungen des Fabrikationssystems über den Verbleib des Cyans Aufschluß gibt, erfährt man durch Bestimmung des Cyans im Straßengas einerseits die für die Nutzbarmachung verlorengegangene Menge, andererseits die derselben Menge entsprechende Verunreinigung des Leuchtgases. Nach dieser Richtung gewinnt die Untersuchung allerdings erhöhten Wert, wenn man zwischen Cyan und Cyanwasserstoffsäure unterscheidet. Denn während freies (Di-)Cyan ungiftig ist, muß die Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) um so bedenklicher erscheinen, als dieser Bestandteil die Giftigkeit des Leuchtgases, die im wesentlichen durch den Kohlenoxydgehalt bedingt wird, jedenfalls erhöht. Nach neueren Beobachtungen ist auch der Gehalt des Straßengases an Cyanwasserstoff die einzige Ursache des Absterbens von Bäumen bei Undichtheiten des Rohrnetzes.

Abgesehen von der Giftigkeit der Blausäure zerstört diese sowohl wie das Dicyan das Eisenblech von Gasbehältern und die Metallteile von Gasmessern sehr rasch, sofern nicht, wie O. Pfeiffer nachgewiesen hat, durch alkalische Reaktion eine Schutzwirkung ausgeübt wird.

Zum qualitativen Nachweis von Cyanwasserstoff (nach Kunz-Krause, Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 652; 1901) auch von freiem Cyan) dienen wässrige Kupfersulfatlösung (1 : 1000) und frisch be-

reitete Guajac-Harztinktur (3%), mit welchen Flüssigkeiten man nacheinander einen Filtrierpapierstreifen trinkt. Dieses Reagenspapier wird z. B. von Leuchtgas infolge seines Cyangehaltes blau gefärbt. Seine außerordentliche Empfindlichkeit kann nach O. Pfeiffers Beobachtung für den Nachweis kleinster Gasausströmungen vorzügliche Dienste leisten. Anderson (Journ. f. Gasbel. 59, 591; 1916) bestimmte das Cyan noch bei  $2\frac{1}{2}$  millionfacher Verdünnung.

Quantitative Bestimmung des gesamten Cyans. Die zuerst von Gasch (Journ. f. Gasbel. 33, 215; 1890) angebahnte Methode lehnt sich im wesentlichen an das Knublauchsche Verfahren der „nassen Cyanwäsche“ an, indem das Gas durch Kalilauge geleitet wird, die Eisenoxydulhydrat suspendiert enthält, welches das Cyan quantitativ bindet unter Bildung von Ferrocyankalium<sup>1)</sup>, das dann weiter auf die eine oder die andere Art bestimmt wird.

Die Versuchsanordnung zur Absorption besteht nach Drehschmidt in zwei hintereinandergeschalteten Waschflaschen von besonderer Gestalt, wie durch Fig. 33 veranschaulicht, mit angeschlossener Gasuhr und, wenn der Gasdruck allein zur Überwindung der Widerstände nicht genügt, einer Wasserstrahlluftpumpe. In den ersten Zylinder bringt man 15 ccm Ferrosulfatlösung (1 : 10) und 15 ccm Kalilauge (1 : 3), in den zweiten 5 ccm Ferrosulfatlösung, 5 ccm Kalilauge und 20 ccm Wasser. Das zu untersuchende Gas wird in einer Menge von etwa 70 l die Stunde hindurchgeleitet; im ganzen bringt man 100 l zur Abmessung. Die erste Flasche absorbiert die Hauptmenge des Cyans; selbst bei gesteigerter Durchgangsgeschwindigkeit werden bis auf etwa  $\frac{1}{2}\%$  der Gesamtmenge in derselben zurückgehalten.

Die Cyanbestimmung in der Absorptionsflüssigkeit erfolgt am einfachsten und genauesten nach dem weiter unten für Prüfung von Gasreinigungsmasse S. 146 angegebenen Destillationsverfahren nach Feld. Dazu bedarf es aber erst der Neutralisation der in den Destillierkolben gespülten Flüssigkeit.

Getrennte Bestimmung von Cyan neben Cyanwasserstoffsäure erfolgt nach Rhodes (Journ. Ind. Eng. Chem. 1912, S. 652) auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens, daß nur die Cyanwasserstoffsäure von Silbernitrat gebunden wird. Der Gasstrom wird demgemäß, im übrigen in ähnlicher Versuchsanordnung wie vorbeschrieben, zunächst durch zwei U-Röhren (besser eine Pettenkofersche Röhre), die mit insgesamt 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung mit 1 Tropfen  $\frac{n}{4}$ -Salpetersäure beschickt sind, hindurchgeleitet. Entstehendes Silbercyanid wird



Fig. 33.  
Waschflasche  
nach Drehschmidt.

<sup>1)</sup> Die früher empfohlene Absorption mittels Kalilauge allein führt leicht zu unzulänglichen Ergebnissen, weil nach Sättigung der Lauge mit Kohlensäure, die ja Hand in Hand geht, Cyanwasserstoffsäure wieder ausgetrieben wird. Die Bindung an Eisen ist jedoch eine feste, auch bei Übersättigung der Lauge mit Kohlensäure.

abfiltriert und mit verdünnter Salpetersäure nachgewaschen. Im Filtrat wird der Überschuß von Silbernitrat durch gestellte Rhodan-ammonlösung zurückgemessen. Es entspricht 1 ccm verbrauchte  $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung = 0,0027 g HCN. — In zwei weiteren, nachgeschalteten Röhren absorbiert Rhodes das (Di-)Cyan durch Kalilauge. Empfehlenswerter ist (vgl. die letzte Fußnote, S. 99) Absorption in einem Gemisch von Ferrosulfat mit Kalilauge, genau nach der von Drehschmidt angegebenen Art (S. 99) und Bestimmung des Cyans nach Feld.

### n) Naphthalin.

Im Steinkohlengas befindet sich das Naphthalin jederzeit im Zustand der Sättigung, solange das Gas in der Abkühlung begriffen ist. Nach Schlumberger (Journ. f. Gasbel. 55, 1257; 1912) enthalten 100 cbm Gas bei der Sättigung mit Naphthalindampf:

bei 0° C . . .	4,51 g	bei 20° C . . .	37,83 g
„ 5° C . . .	7,38 „	„ 25° C . . .	56,48 „
„ 10° C . . .	15,23 „	„ 30° C . . .	90,10 „
„ 15° C . . .	24,95 „	„ 35° C . . .	139,96 „

Bei jeder Abkühlung scheiden sich also nach dieser Tabelle berechenbare Mengen Naphthalin in den Apparaten und Betriebsröhren des Gaswerks, aber auch im gesamten Straßenrohrnetz aus. Sie werden trotz ihrer Kleinheit im kalten Rohrnetz doch dadurch äußerst lästig, daß sich das Naphthalin in Gestalt großer Krystallblätter an den Rohrwandungen ansetzt und dadurch zu Verstopfungen der Leitungsröhren Anlaß gibt. Diese nachteiligen Erscheinungen haben zur Reinigung des Rohgases von Naphthalin (durch Waschung oder Raumkühler) geführt, und es kann also seine Bestimmung im Gase mit benutzt werden, um die betreffenden Apparate auf ihre Wirksamkeit zu prüfen.

Bestimmung im Straßengas nach Colman und Smith (Journ. f. Gasbel. 43, 236; 1900; 46, 113; 1903). Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft der Pikrinsäure, mit Naphthalin eine ziemlich beständige krystallinische Verbindung  $C_{10}H_8 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (Schmelzpt. 147°) einzugehen, die in wässriger Pikrinsäurelösung kaum löslich ist. Demgemäß leitet man das Gas durch Waschflaschen mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung, deren Titer gegen  $\frac{1}{50}$ n-Lauge und Methylorange man in besonderem Versuche festgestellt hatte. Die Doppelverbindung scheidet sich krystallinisch ab; man filtriert und titriert einen Teil der Flüssigkeit zur Ermittlung des Minderverbrauches an  $\frac{1}{10}$ n-Lauge gegen die erste Titration. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Lauge entspricht 0,0128 g Naphthalin.

O. Pfeiffer hat das Verfahren nachgeprüft, indem er getrocknete Luft bzw. Leuchtgas durch eine gewogene U-Röhre streichen ließ, deren erster Schenkel mit reinem Naphthalin, der andere mit Chlorcalcium gefüllt war. Dann wurde der Gasstrom über wenig Wasser und schließlich durch Waschflaschen mit Pikrinsäure geschickt. Bei richtigen Versuchsbedingungen wurde der einerseits ermittelte Gewichtsverlust dem andererseits festgestellten titrimetrischen Befunde

gleich gefunden, womit die Zuverlässigkeit des Arbeitsweges erwiesen ist, und es besteht kein Anlaß, eine vermeintliche Verbesserung nach Rutten und Jorissen (Journ. f. Gasbel. 52, 694; 1909 und 53, 269; 1910; vgl. auch ebenda 55, 1257; 1912) an Stelle des einfachen Verfahrens zu setzen; vielmehr folgen wir diesem im wesentlichen.

Als Absorptionsgefäß dient und genügt eine 30 cm lange und 2 cm weite Pettenkofersche Röhre, die aus einer 15-cm-Pipette mit Pikrinsäurelösung<sup>1)</sup> beschickt wird. Zur Vermeidung des Verdunstens von Absorptionsflüssigkeit und zur gleichzeitigen Zurückhaltung der letzten Ammoniakspuren aus dem Gas ist es unerlässlich, zwischen Pettenkoferröhre und Gasentnahmestelle (Leitungshahn) eine mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Säure beschickte Peligot-Röhre mit Glasverschlüssen einzuschalten<sup>2)</sup>. Bis zur Absorptionsröhre sind Kautschukverbindungen tunlichst zu vermeiden, weil sie stark Naphthalin absorbieren<sup>3)</sup>. Wo sie nicht zu umgehen sind, verwende man nur stark beschwerten, alten Gasschlauch und lasse im übrigen die Verbindungsröhren dicht aneinanderstoßen. — Messung des Gases erfolgt hinter den Waschapparaten mittels Gasuhr. Der stündliche Gasdurchgang betrage 20 bis 25 l, im ganzen verwende man mindestens 150 l.

Nach diesem Versuch filtriert man die Absorptionsflüssigkeit<sup>4)</sup> vom abgeschiedenen Pikrat durch ein Wattepföpfchen und titriert 10 ccm des Filtrats mit  $\frac{n}{50}$ -KOH und einem Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung. Die Endreaktion läßt sich bei gutem Licht und weißer Unterlage scharf erkennen, wenn man die einfallenden Tropfen und nicht das Gemisch betrachtet. (Vgl. Pfeiffer, Pikrinsäure für den Ur-titer, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 383; 1914.) Andere Indicatoren, z. B. das hierfür empfohlene alizarinsulfosaure Natrium, haben keinen Vorteil. An gleichfalls 10 ccm der ursprünglichen Absorptionsflüssigkeit stellt man deren Titer fest.

Analysenbeispiel: Angewandte Gasmenge 168 l. — Titer von 10 ccm Pikrinsäurelösung 21,9 ccm  $\frac{n}{50}$ -KOH. — Desgleichen von 10 ccm Filtrat nach der Absorption 15,6 ccm  $\frac{n}{50}$ -KOH. — Verbraucht somit 21,9 — 15,6 = 6,3 ccm  $\frac{n}{50}$ -KOH, und für die angewandten 15 ccm Absorptionsflüssigkeit  $6,3 \cdot 1,5 = 9,45$  ccm  $\frac{n}{50}$ -KOH. Da 1 ccm = 0,00256 g Naphthalin, so ist der Gehalt in 100 cbm Gas =  $\frac{9,45}{168} \cdot 256 = 14,4$  g Naphthalin.

Bestimmung im Rohgas. Die vorbeschriebene Methode läßt sich nicht auf Rohgas anwenden, auch nicht nach vorgängiger Waschung mit Oxalsäurelösung, wie ihre Urheber empfehlen (l. c.). Mehr Erfolg versprach das von Gair (Ref. aus Journ. of Gaslight in Journ. f. Gasbel. 49, 153; 1906 und 51, 436; 1908) vorgezeichnete Verfahren, nach dem

1) Konzentrierte Auflösung: 15 g Pikrinsäure, in 2 l Wasser heiß gelöst, nach vollkommener Abkühlung filtriert.

2) Man kann dadurch gleichzeitig die Ammoniakbestimmung ausführen, nach S. 95. Wenn man in das Eingangsröhrchen ein Röllchen Bleipapier steckt, so hat man ferner gleichzeitig die Prüfung auf Schwefelwasserstoff (vgl. S. 86).

3) Paragummischlauch von 10 cm Länge hielt nach O. Pfeiffers Beobachtung mehr als die Hälfte des Naphthalins zurück.

4) Vorheriges Erwärmen, wie Colman und Smith vorschlagen, ist entbehrlich.

das Gas erst mit heißer Oxalsäurelösung, dann mit Essigsäure und schließlich mit Pikrinsäure gewaschen wird. Doch ist bei allen diesen Vorschriften außer acht gelassen, daß sich schon in den Verbindungswegen vor den eigentlichen Apparaten mit dem verdichteten Teerdampf nicht unerhebliche Mengen Naphthalin abscheiden, die sich mithin der Beobachtung entziehen.

Um diesen Fehler auszuschneiden, verfährt O. Pfeiffer wie folgt. Die Probestelle, z. B. das Betriebsrohr vor dem Teerabscheider oder nach demselben, wird mit einem  $\frac{3}{4}$ zölligen Hahn versehen, durch den ein in einem Kautschukstopfen verschiebbares Glasrohr so eingeführt werden kann, daß dessen eines Ende frei in das Betriebsrohr hineinragt. Das nach außen mündende Ende wird mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, das zur Zurückhaltung von Teernebeln mit Watte gefüllt ist. Dann folgen als Waschapparate 3 Peligot-Röhren mit Glasverschlüssen. Die ersten beiden sind mit je 100 bis 200 ccm 66 proz. Essigsäure gefüllt, die dritte mit konz. Pikrinsäurelösung. Den Schluß bildet der Gasmesser, der durch eine vorgeschaltete Waschflasche mit starker Natronlauge gegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs im Rohgas geschützt ist. Nachdem etwa 150 l Gas in 5 bis 6 Stunden hindurchgegangen sind, überträgt man die ganze Apparatur vom Gasentnahmerohr bis zur letzten Peligot-Röhre, ohne sie indessen auseinanderzunehmen, in das Laboratorium, um alles Naphthalin in die Absorptionsgefäße überzutreiben. Man zieht hierzu einen Luftstrom durch die Apparatur und erwärmt dabei das Gasentnahmerohr samt Wattenfilter auf einem Dampfbad, während die Peligot-Röhren in Wasser gekühlt werden. Nach etwa 1 Stunde ist dieser Teil des Versuches beendet.

Man vereinigt jetzt den Inhalt der 3 Waschapparate und gibt noch weitere 500 ccm konz. Pikrinsäurelösung hinzu, wodurch sich alles Naphthalinpikrat in Flocken abscheidet. Es wird am Saugtrichter abfiltriert, im Vakuum getrocknet und gewogen. 1 g Pikrat entspricht 0,3586 g Naphthalin. O. Pfeiffer erhielt z. B. aus 100 l Rohgas 0,308 g Pikrat, entsprechend 110,4 g Naphthalin in 100 cbm Gas.

Albrecht und Müller (Journ. f. Gasbel. 54, 592; 1911) sowie Wein (ebenda S. 891) und v. Eynhoven (ebenda 59, 100; 1916) knüpfen bei Bestimmung des Naphthalins im Rohgas wieder an das Rutten sche Verfahren an. So absorbiert Wein das Rohgas in 3 mit übersättigter Pikrinsäurelösung gefüllten Waschflaschen. Der Inhalt wird dann erwärmt, abgekühlt und filtriert, der Filterrest in einem Kolben mit Schwefelsäure versetzt und der Destillation unterworfen. Das übergehende Naphthalin wird in titrierter Pikrinsäure aufgefangen. Ein Vorteil gegenüber dem vorbeschriebenen einfachen Arbeitsgang ist nicht zu erkennen, wie sich übrigens auch aus einer Studie über Naphthalinbestimmung von Knublauch (Journ. f. Gasbel. 59, 525, 540; 1916) zweifellos ergibt. Schließlich haben auch die Arbeiten des Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr (Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 57; 1916, und Journ. f. Gasbel. 59, 290; 1916) ergeben, daß Naphthalinpikrat bereits in einer Auflösung von 0,07% Pikrinsäure unlöslich

ist, so daß es keinen Zweck hat, auf stets gesättigte Absorptionsflüssigkeit zu achten.

Von Sainte - Claire Deville (Bull. de l'assoc. des Gaziers Belges, nach Journ. f. Gasbel. 56, 186; 1913) ist ein Apparat zur Naphthalinbestimmung angegeben worden, dessen Anwendung darauf beruht, daß das Gas durch ein enges Röhrchen geleitet wird, das in einem Bad auf jede Temperatur abgekühlt werden kann. Sobald der Taupunkt erreicht ist, verstopft sich die engste Stelle durch abgeschiedenes Naphthalin, was an einem Manometer angezeigt wird. Durch Vergleich mit einer Sättigungstafel kann der Naphthalingehalt des Gases ermittelt werden.

### o) Teerdampf.

Von sämtlichen verunreinigenden Bestandteilen des Rohgases gelangt der Teerdampf durch Verdichtung auf physikalischem und mechanischem Wege am ehesten zur Abscheidung, der Hauptmenge nach schon in der Vorlage, dann in den Kühlern und dem durch Flächenwirkung tätigen Teerabscheider („Pelouze“); immerhin werden die feinen Teernebel auch bei normalem Betrieb noch weiter durch die Apparatenfolge getragen; sie passieren demgemäß zum Teil die Wäscher, werden aber dann in der Reinigungsmasse infolge deren vorzüglicher Filtrationswirkung fast bis auf die letzte Spur zurückgehalten. Dies ist allerdings die Aufgabe der Masse nicht, die durch Verschmutzung mit Teer frühzeitig für ihre eigentlichen Zwecke im Gasanstaltsbetriebe unbrauchbar und dem Fabrikanten bei der weiteren Verarbeitung auf Cyanverbindungen usw. zur Last wird. Vielmehr soll das Rohgas schon nach Verlassen des Teerabscheiders und der Wäscher sich eines möglichst großen Anteils vom gesamten Teer entledigt haben. Die Prüfung des Rohgases insbesondere an dieser Stelle auf Teerdämpfe, kann also über die Wirksamkeit des gesamten Reinigungssystems wertvolle Aufschlüsse erteilen. — Im Straßengas wird man kaum auf Teerdämpfe zu fahnden haben, wenschon diese in Spuren stets darin enthalten sind und den spezifischen Gasgeruch hauptsächlich bedingen. Schädlichkeiten ernsterer Art hat ihr Vorkommen hier nicht im Gefolge, wenn man von den angeblichen Störungen des Pflanzenwachstums durch (Rohrbrüchen entströmendem) Gas absieht, die nach Freitag<sup>1)</sup> den Teerbestandteilen zur Last zu legen wären, während nach neueren Beobachtungen das Cyan die Schuld trägt (vgl. S. 98).

Qualitativ prüft man auf die Anwesenheit von Teerdämpfen im Rohgas, indem man ein weißes Blatt Papier gegen das aus kleiner Öffnung ausströmende Gas hält. Die getroffene Stelle wird z. B. vor dem Teerwäscher sogleich braun bis schwarz, hinter ihm erst nach langer Zeit.

Im Straßengas lassen sich Teerbestandteile nach O. Pfeiffer durch Diazobenzolsulfosäure (1 Kryställchen in 10 ccm Wasser aufgelöst) leicht nachweisen.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 13, 33; 1870, vgl. auch Pfeiffer, Vegetationsschäden durch Gasausströmungen, ebenda 41, 137; 1898.

## 1. Auswaschung mit Alkohol.

Ein von Tieftrunk (Journ. f. Gasbel. 37, 551; 1894, Winkler, Industriegase II, 51) ausgearbeitetes Verfahren beruht auf der Waschung des Gases in Alkohol, der den Teer zurückhält, und Wägen des vom Alkohol durch Filtration und Trocknung befreiten Teers. — Der Absorptionszylinder *a* (Fig. 34) hat eine Messingfassung, mit der ein abgeschliffener und mit etwas Talg befetteter Deckel *b* durch Klemmschrauben *k* luftdicht verbunden werden kann. An dem Eingangsrohr *c* hängt mittels eines Gummischlauches das fast bis zum Boden des Gefäßes reichende Rohr *g*. Dasselbe trägt sechs lose aufgeschobene Glocken *h* aus Messingblech, die in einer Entfernung von 5 mm mit mehreren Reihen von 1,5 mm weiten Löchern versehen sind. Die Wirkung dieser Anordnung entspricht derjenigen der S. 99 beschriebenen Gaswaschflasche in erhöhtem Maß. Beim Gebrauch wird das Gefäß *a*

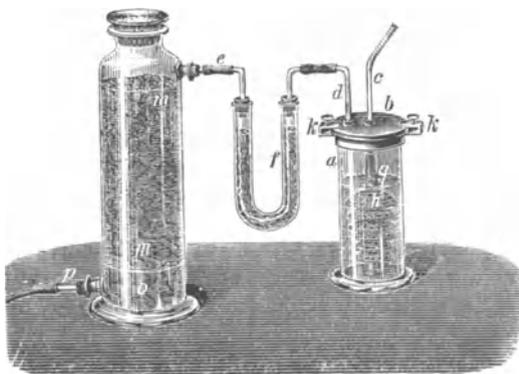


Fig. 34. Vorrichtung zur Teerbestimmung (Tieftrunk).

so weit mit Alkohol von 30 bis 35 Vol.-% gefüllt, daß die Glocken vollständig bedeckt sind. Beim Durchdringen des Gases durch die einzelnen Löcher wird der Teer mechanisch zurückgehalten; die letzten Reste werden in dem mit loser Watte gefüllten U-Rohre *f* abgeschieden. Die darauf folgende tubulierte Flasche enthält unten eine Schicht *o* von Indiafaser, darüber eine Scheibe Filtrierpapier und darauf ruhend Reinigungsmasse *m*, Raseneisenerz, das den Schwefelwasserstoff aufnimmt, dies zur Schonung der Gasuhr, die sich an die Ableitung *p* anschließt. Die Bewegung des Gases durch die ganze Apparatur erfolgt mittels angeschlossener Wasserstrahl-Luftpumpe.

Der Apparat wird direkt an der Entnahmestelle des Gases angebracht oder, falls dies nicht möglich ist, mit derselben mittels eines tarierten, in der Richtung zum Apparate geneigten Glasrohres verbunden. Dieses Rohr muß dann nach dem Versuche natürlich wieder gewogen werden. Vor den Kühlern wendet man 250 l Gas an mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 l pro Stunde, vor und nach den Wäschern 500 l mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 60 l.

Nach Beendigung des Versuches nimmt man den Deckel *b* ab, befreit durch Abspritzen mit Alkohol von 30 bis 35 Vol.-% die Glocken soweit wie möglich von dem anhaftenden Teer und fügt ihn zu dem im Gefäß befindlichen hinzu. Man läßt 12 Stunden absitzen und filtriert dann auf ein trockenes gewogenes Filter unter Zuhilfenahme der Luftpumpe. Diese wird abgestellt, wenn man den Teer aufs Filter bringt.

Die alkoholische Flüssigkeit läßt man abtropfen, bringt das Filter nebst Inhalt in eine tarierte Glasschale mit steilen Wänden, stellt diese 12 Stunden in einen Exsiccator und wägt dann.

Die in dem Rohre *f* befindliche Watte wird, falls sie gefärbt sein sollte, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat läßt man in eine tarierte Glasschale tropfen und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur im Luftzuge. Das Gewicht des zurückbleibenden Teers wird ohne Berücksichtigung der geringen Menge mitverflüchtigter Dämpfe zu dem vorher gefundenen hinzugefügt. Da in der Flasche *a* und auf den Glocken eine geringe Menge Teer haften geblieben ist, so saugt man, um diese in Rechnung zu bringen, durch die geschlossene Flasche so lange getrocknete Luft, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist, und bestimmt die Gewichtszunahme des vor Anstellung des Versuches gewogenen Apparates.

Zu allen Wägungen verwendet man eine Wage, die bei 1 kg Belastung noch 0,01 g anzeigt. Man findet vor der Kühlung 150 bis 200 g, vor der Waschung 25 bis 75 g, vor der Reinigung 0,5 bis 20 g Teer in 1 cbm Rohgas.

## 2. Filtration durch Watte.

Clayton (Journ. f. Gasbel. 50, 969; 1907 nach Ref. aus Journ. of Gaslight) hat gut übereinstimmende Ergebnisse erzielt durch Anwendung eines einfachen, 6 mm weiten und auf 300 mm Länge mit entfetteter Watte gefüllten Glasrohres. Dieses wird zur Probenahme in das Betriebsrohr auf ähnliche Weise eingeführt, wie von O. Pfeiffer S. 102 für die Naphthalinbestimmung im Rohgas angegeben. Bedingung ist, daß das Wollfilter vollkommen im Gasstrom liegt, um dessen Temperatur zu haben; auch soll seine Einlaßöffnung an der Stelle der mittleren Gasgeschwindigkeit, nämlich in  $\frac{1}{3}$  Querschnittslänge von der Rohrwand entfernt, zu liegen kommen, und zwar gegen den Gasstrom gerichtet. — Nachdem 500 bis 1000 l Rohgas durch die Watte gestrichen sind, zieht man diese mittels Schwefelkohlenstoff im Soxhletapparat aus, destilliert schließlich das Lösungsmittel ganz ab und trocknet das erkaltete Kölbchen durch einen hindurchgeblasenen Luftstrom.

Nach Walther Feld (Journ. f. Gasbel. 54, 33; 1911) wird der in Watte zurückgehaltene Teer unmittelbar gewogen, nachdem das Wollfilter auf den Feuchtigkeitsgehalt der Gasprobe gebracht ist. Die Versuchsvorrichtung (Fig. 35) besteht aus einem gut isolierten Wasserkasten *a* mit den 3 U-Röhren *b*, *c*, *d*, deren mittleres mit Chlorcalcium gefüllt ist. Zunächst wird der Wasserkasten auf die Temperatur des zu prüfenden Gases, z. B. im Betriebsrohr, eingestellt. Dann leitet man das Gas durch die Apparatenfolge, die mit einem Gasmesser schließt. Im ersten Watterohr *b* wird aller kondensierbare Teer abgesetzt, im Chlorcalciumrohr *c* das Wasser zurückgehalten, und im Rohr *d* wird die Watte auf die der Temperatur entsprechende Trockenheit gebracht. Wenn Gewichtsgleichheit erreicht ist, wird *d* den beiden Röhren *b* und *c* vorgeschaltet, also unmittelbar durch *e* mit der Gasentnahmestelle verbunden. Jetzt wird eine abgemessene Gasmenge hindurchgeleitet. Dann

wird *d* wieder hinter *b* und *c* geschaltet und erneut trockenes, von Teernebeln befreites Gas hindurchgesaugt, wodurch der in *d* zurückgehaltene Teer ziemlich rasch seinen überflüssigen Wassergehalt wieder verliert. Die Gewichtszunahme bezeichnet das Teergewicht. Der Urheber des Verfahrens erhielt z. B.

bei einer derartigen Untersuchung . . .	1,98 g Teer im cbm
bei gewöhnlicher Trocknung . . . . .	1,85 „ „ „ „
nach dem Alkoholverfahren . . . . .	1,13 „ „ „ „

Ferner fand er im Mittel aus mehreren Versuchen

vor dem Teerscheider . . . . .	1,213 g Teer/cbm
nach demselben . . . . .	0,0186 „ „

Unter Anwendung von Eiskühlung entzieht Zschimmer (Journ. f. Gasbel. 62, 53; 1919), nach dem Vorbilde von Gwiggner, dem Rohgas den Teer, in besonderer Anwendung auf Generatorvergasung der Braunkohle.

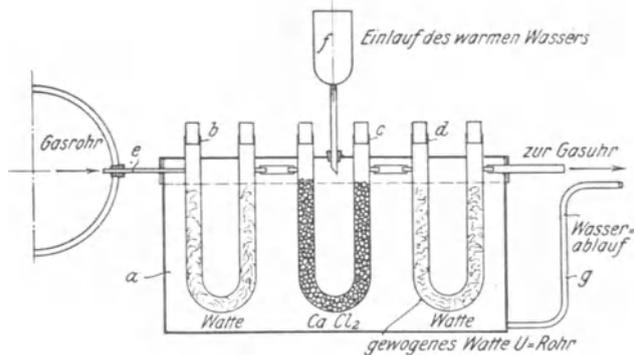


Fig. 35. Teerbestimmung nach Feld.

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Teernebeln im Gas hat Edwards (Journ. of Gas Lighting 1918, 544, nach Journ. f. Gasbel. 61, 403; 1918) vorgeschlagen.

## D. Spezifisches Gewicht des Gases.

Die Kenntnis des spez. Gewichtes gibt manche Anhaltspunkte zur Beurteilung der Eigenschaften von Gasgemischen, und seine Ermittlung zählt daher zu den gebräuchlichsten Untersuchungen. Durch fortlaufende Kontrolle der spez. Gewichte des im Fabrikbetrieb gewonnenen Gases lassen sich oft am raschesten Veränderungen in der Zusammensetzung erkennen; doch bleibt es z. B. unentschieden, ob eine Erhöhung des spez. Gewichtes durch Äthylen oder durch Stickstoff verursacht wird, infolge der nahen Übereinstimmung der betreffenden Gewichte. Für die Gasabgabe hat die Kenntnis des spez. Gewichtes von Leuchtgas die Bedeutung, daß letzteres aus feiner Brenneröffnung (Auerbrenner) bei dem nämlichen Gasdruck rascher oder langsamer — in größerer oder

kleinerer Menge — ausströmt, je nachdem sein spez. Gewicht niedriger oder höher ist. Die Erscheinung macht sich nicht selten höchst unangenehm bemerkbar beim Wechsel von gewöhnlichem Steinkohlengas und Wassergas mit ihren sehr verschiedenen spez. Gewichten von beispielsweise 0,38 und 0,65 (Luft = 1).

Ferner ist zu erinnern an die Bedeutung des spez. Gewichtes für die Anwendung des Gases in der Luftschiffahrt.

### a) Berechnung des spez. Gewichtes aus der Analyse.

Das spez. Gewicht eines Gasgemenges kann man aus der Analyse berechnen durch Multiplikation des prozentischen Gehaltes der einzelnen Gase mit den spez. Gewichten der letzteren:

$$(0,0695 \text{ H} + 0,9672 \text{ CO} + 0,5545 \text{ CH}_4 + 1,0 \text{ C}_n\text{H}_{2n} + 2,8 \text{ C}_n\text{H}_{2n-6} + 1,5291 \text{ CO}_2 + 1,1054 \text{ O} + 0,9674 \text{ N}) \frac{1}{100},$$

wobei ein Mengenverhältnis von Äthylen und Benzol zu den Homologen von 4 : 1 angenommen ist (vgl. S. 70).

Praktisch wird das spez. Gewicht indessen auf eine der nachfolgend zu beschreibenden Arten experimentell zu bestimmen sein, und es kann dann die Formel dazu dienen, um das spez. Gewicht der gesamten schweren Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ) ermitteln und weiterhin daraus den volumetrischen Benzoldampfgehalt (nach S. 69) sowie den Heizwert (S. 122) berechnen zu können. Bezeichnet man nämlich wieder mit

H, CO usw. die prozentische Zusammensetzung des Gases mit Ausschluß der schweren Kohlenwasserstoffe;

$\text{C}_n\text{H}_m$  diese letzteren selbst;

$S$  das experimentell ermittelte spez. Gewicht des Gases;

$s$  das gesuchte spez. Gewicht der schweren Kohlenwasserstoffe;

so ist

$$s = [100 S - (0,0695 \text{ H} + 0,9672 \text{ CO} + 0,5545 \text{ CH}_4 + 1,5291 \text{ CO}_2 + 1,1054 \text{ O} + 0,9674 \text{ N})] \frac{1}{\text{C}_n\text{H}_m};$$

Beispiel:

a)	b)	a · b
Zus. d. Gases in Vol.-% ohne $\text{C}_n\text{H}_m$	Spez. Gewicht	Einheiten
H = 55,5	0,0695	3,857
CO = 8,4	0,9672	8,124
$\text{CH}_4$ = 29,7	0,5545	16,469
$\text{CO}_2$ = 1,7	1,5291	2,599
O = 0,19	1,1054	0,210
N = 1,2	0,9674	1,161
		<hr/> 32,420

ferner Spez. Gewicht des Gases ( $S$ ) = 0,3855  
Gehalt an  $\text{C}_n\text{H}_m$  = 3,3%

somit spez. Gewicht der schweren Kohlenwasserstoffe:

$$s = \frac{38,55 - 32,42}{3,3} = 1,797.$$

### b) Bestimmung durch Wägung.

Für genaue Bestimmungen dient, nach dem Vorgange von Dumas, die direkte Auswage des Gases in Glasballons von bekanntem Inhalt<sup>1)</sup>. Die Technik bedient sich indessen einfacherer Verfahren. Ein solches bietet sich im Gebrauch der Luxschen Gaswage (Journ. f. Gasbel. 30, 251; 1887; Fig. 36 und 37). Sie vermittelt die Auswägung gleicher Luftvolumina und Gasvolumina, deren Gewichtsunterschied als spez. Gewicht (Luft = 1) auf einer Skala durch den Ausschlag der Wage angezeigt wird. Die kugelige Glocke, die aus Glas sein kann, balanciert mit dem Balken mittels zweier Stahlspitzen  $s s_1$ , die in konisch vertiefte Stahllager eingreifen. Das gabelartige Ende des Ständers

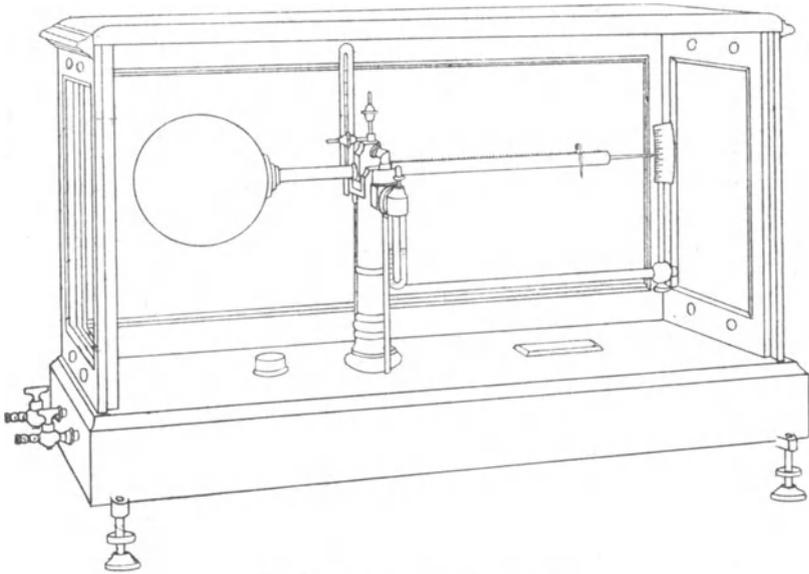


Fig. 36. Luxsche Gaswage.

trägt die Gaszu- und -ableitung  $ro$ , die über den mit Quecksilber gefüllten Näpfchen  $p p_1$  ausmünden. Über diesen Ausmündungen spielen zwei vom Wagebalken ausgehende und normal zu seiner Schwingungsebene gerichtete Röhrrchen, deren knieförmig abgebogene Enden unter Quecksilbertauchung der Näpfchen  $p p_1$  mit der Gaszu- und -ableitung des Ständers in Verbindung stehen, ohne die Beweglichkeit des Wagebalkens zu hindern. Das eine der Röhrrchen leitet das Gas durch ein zentrales Rohr in die Glocke, das andere leitet es wieder aus der Glocke und dem Wagebalken ab.

Die Wage ist in einem verschließbaren Glaskasten montiert, die Gaszu- und -ableitung nach  $ro$  erfolgt durch zwei mit Schlauchtülle

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Prakt. Physik; Slaby, Journ. f. Gasbel. 33, 157; 1890.

und Hahn versehene Röhren von einer Schmalseite des Wägekastens aus. Der Wagebalken ist in 100 Teile geteilt und von 10 zu 10 Teilen, vom Drehpunkt an gerechnet, mit den Bezeichnungen 0,0 — 0,1 — 0,2 ... 1,0 versehen. Er trägt einen aus Nickel gefertigten Reiter. Der Gradbogen ist in 50 Teile geteilt, deren mittelster die Nullmarke darstellt, während nach oben und unten von 10 zu 10 Teilen die Bezeichnungen 0,1 — 0,2 usw. stehen. Die Bezeichnungen unterhalb der Nullmarke gelten als negative Werte.

Zum Gebrauch muß man der Wage einen festen, Erschütterungen nicht ausgesetzten Standort geben, an dem sie auch von direktem Sonnenlicht nicht getroffen wird und überhaupt keinen schroffen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. In der Ruhe sitzt der Wagebalken fest auf dem Ständer; er wird aber aus der Arretierung freigegeben, indem man eine an der rechten Schmalseite des Kastens befindliche Handscheibe dreht. Wenn die Glocke mit Luft gefüllt ist und der Reiter auf der äußersten Marke 1 sitzt, so muß der Zeiger genau auf die Nullmarke einspielen. Durch Ausbalancierung des Wagebalkens mittels des wagrecht verschiebbaren Mutterschraubchens, das links über der Mitte des Balkens sichtbar ist, kann die gewünschte Anzeige eingestellt werden. Zur weiteren Justierung setzt man den Reiter auf den Teilstrich 0,8 des Balkens. Hat die Wage die richtige Empfindlichkeit, so soll jedem Grad auf dem Balken auch ein Grad des Bogens entsprechen; es muß also nunmehr der Zeiger sich auf  $+0,2$  des Bogens einstellen. Diese Regulierung wird mittels des senkrecht verschiebbaren Mutterschraubchens über der Mitte des Wagebalkens bewerkstelligt.

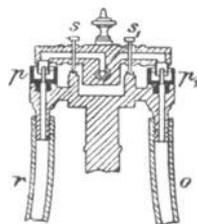


Fig. 37.  
Aufhängung des  
Wagebalkens.

Soll nun das spez. Gewicht eines Gases ermittelt werden, so verdrängt man durch dasselbe die Luft aus der Wägekugel, was nach 5 Minuten langem Hindurchleiten als sicher erreicht angesehen werden kann, und setzt den Reiter auf die dem vermuteten spez. Gewicht nahekommende Anzeige, beispielsweise auf 0,4. Sodann hebt man die Arretierung auf und liest die Anzeige am Gradbogen ab, auf die sich der Zeiger nach mehrmaligem Auf- und Niederpendeln einstellt. Diese Anzeige ist zu der Reiterstellung hinzuzuzählen bzw. abzuziehen, um auch die zweite Dezimale des spez. Gewichtes zu erfahren. War sie z. B.  $-0,01$ , so ist das spez. Gewicht  $0,4 - 0,01 = 0,39$ .

Die Ablesung der dritten Dezimale kann noch geschätzt werden; größere Genauigkeit der Bestimmung darf jedoch nicht erwartet werden.

Gleichwohl ist für den Apparat eine Korrektions-tabelle für Barometerstand und Temperatur vorgesehen, die das Ergebnis bis auf die vierte Stelle beeinflussen. Nach dieser muß für jedes Millimeter Druck über 760 mm der Wert 0,0007 zugezählt, ferner für jeden Grad über  $15^{\circ}\text{C}$  der Wert 0,002 abgezogen werden, und umgekehrt.

Beispielsweise wurde das spez. Gewicht eines Gases auf der Wage bei 28° C und 775 mm Barometerstand gefunden zu + 0,41; somit

$$\begin{array}{r} 775 - 760 = 15; + 0,0007 \cdot 15 = + 0,0105 \\ 28 - 15 = 13; - 0,002 \cdot 13 = - 0,0260 = - 0,0155 \\ \hline \text{korrigiertes spez. Gewicht} = 0,3945 \end{array}$$

Für rasch aufeinanderfolgende Bestimmungen liefert der Apparat befriedigende Resultate, sofern nicht mehr als 2 Dezimalen der spez. Gewichte verlangt werden. Nach längerer Unterbrechung — von einem Tag auf den anderen — wird in der Regel eine neue Justierung nötig, wohl hauptsächlich veranlaßt durch die verschiedene Ausdehnung der ungleichen Arme des Wagebalkens bei Temperaturveränderungen, auf die bei dem Apparat nicht Rücksicht genommen ist.

### c) Ausströmungsverfahren.

Nach Bunsen (Gasometrische Methoden, S. 85) verhalten sich die Ausströmungszeiten gleich groß und unter gleichem Druck stehender Gase aus einer feinen Öffnung wie die Quadratwurzeln aus ihren spez. Gewichten; letztere verhalten sich also wie die Quadrate der Ausflußzeiten. Verglichen mit Luft, wie in praktischen Fällen stets, ist deren spez. Gewicht mit  $l$  bezeichnet, wodurch es aus der Rechnung ausscheidet; fand man nun die Ausflußzeit des Gases zu  $g$  Sekunden, diejenige des gleich großen Luftvolums zu  $l$  Sekunden, so ist

$$\text{spez. Gewicht des Gases} = \frac{g^2}{l^2}.$$

Schillings Apparat (Handbuch f. Gasbel., III. Aufl., S. 101) zur Bestimmung des spez. Gewichts (Fig. 38) ist aus dem Bunsenschen Apparat hervorgegangen, den er vollständig verdrängt hat. In einem etwa 40 cm hohen Standglas  $A$  hängt der Zylinder  $B$ , oben von der Metallfassung  $r$  gehalten (die sich mit 3 Armen über den Rand des Standglases legt und auch das Thermometer  $t$  trägt), unten frei ausmündend, ohne ganz den Boden zu berühren, auch hier durch Metallfassung mit 3 Armen zentriert. Für die Zu- und Ableitung des Gases dienen die auf die Metallfassung  $r$  aufgesetzten Röhren  $a$  und  $b$  mit Hähnen und Schlauchtüllen zum Anschluß von Gummischläuchen. Der Hahn von  $b$  ist Zweigegehahn; er kann so gestellt werden, daß das Gas seinen Weg durch die Tülle nimmt, andererseits kann man es durch den aufgeschraubten Kopf  $c$  austreten lassen. Dieser letztere enthält als horizontalen Abschluß ein dünnes Platinscheibchen mit äußerst feiner Öffnung in der Mitte, die durch Einstechen mittels einer Nadel und darauffolgendes Aushämmern des Bleches gewonnen ist. Zum Schutz vor Verstaubung usw. wird auf den Kopf  $c$  bei Nichtgebrauch des Apparates eine Kappe aufgeschraubt.

Für den Versuch muß das Gefäß mit temperiertem Wasser so weit gefüllt sein, daß dieses auch dann Platz hat, wenn der eingehängte Zylinder  $B$  mit Luft gefüllt ist. Sobald sich das Wasser beruhigt hat

schreitet man zur Beobachtung der Ausflußzeit des Luftvolumens zwischen den Marken  $m$  und  $n$ , die rings um den Zylinder laufen<sup>1)</sup>. Man dreht also den Ausflußhahn an  $b$  in die senkrechte Stellung, die den Weg durch den Kopf  $c$  frei gibt. Der im unteren Teil des Zylinders  $B$  stehende Flüssigkeitsspiegel beginnt jetzt zu steigen, indem er die Luft verdrängt. Man beobachtet die untere Marke  $m$  mit der Sekundenstoppuhr in der Hand, deren Arretierung man im Augenblick des Durchgangs vom Meniskus durch die Marke löst. Sobald der Meniskus auch durch die obere Marke geht, wird die Uhr wieder angehalten und die Zeit abgelesen. — Ohne Verzug verdrängt man dann den Luftrest im Zylinder durch das zu untersuchende Gas, indem man die Leitungen  $a$  und  $b$  nach den anzuschließenden Schlauchleitungen freigibt und das Gas etwa 2 Minuten hindurchströmen läßt. Durch langsames, fast vollständiges Herausheben und Senken des Zylinders  $B$  aus und in die Flüssigkeit läßt sich die Luftverdrängung befördern. Schließlich dreht man den Ausgangshahn bei  $b$  zu (wie auf der Abbildung dargestellt), hebt den Zylinder noch einmal hoch, um ihn ganz mit Gas zu füllen, schließt den Zuleitungshahn von  $a$  und bringt den Zylinder wieder in seine Ruhelage. Man läßt dann nach Beruhigung des Wassers das Gas aus der feinen Öffnung bei  $c$  genau unter den nämlichen Beobachtungen austreten wie vorhin die Luft, indem man also die Ausflußzeit des gleichen, zwischen den Marken  $m$  und  $n$  abgemessenen Gasvolumens bestimmt. Die Berechnung des spez. Gewichtes erfolgt dann nach der bereits gegebenen Formel.

Da Luft und Gas hinsichtlich ihres Feuchtigkeitsgehaltes unter den nämlichen Bedingungen beobachtet werden, nämlich im mit Wasser gesättigten Zustand, und da ferner beide die nämlichen Temperaturen des Sperrwassers besitzen, so kann eine Korrektur hinsichtlich der Dampfspannung und Temperatur unterbleiben, da sie doch nur unwesentliche Wertsänderungen bedingen würde<sup>2)</sup>. Es empfiehlt sich aber, die Temperatur am Thermometer  $t$  vor und nach dem Versuch zu beobachten, um überzeugt zu sein, daß keine Veränderung stattgefunden hat. Für genauere Bestimmungen empfiehlt sich eine Wiederholung des Ver-

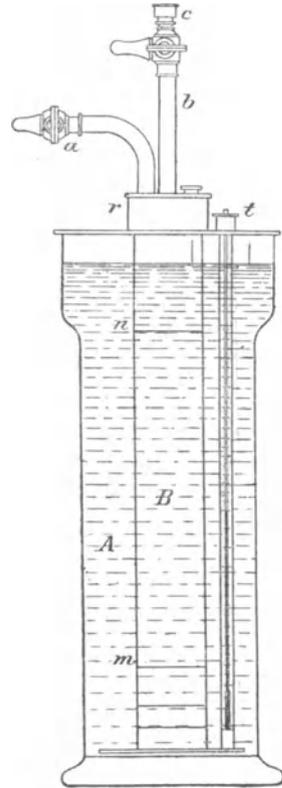


Fig. 38. Ausströmungsapparat zur Bestimmung d. spez. Gewichtes von Gas.

<sup>1)</sup> Einschnürungen des Glaszylinders an den Marken nach Pannertz (Journ. f. Gasbel. 44, 936; 1901) geben den Beobachtungen größere Schärfe.

<sup>2)</sup> Die Berechnung auf trockene Gase lehrt Haber im Journ. f. Gasbel. 39, 397; 1896.

suches; die entsprechenden Zeitbeobachtungen sollen nicht mehr als 0,2 Sekunden voneinander abweichen. Das Ergebnis einer Bestimmung des spez. Gewichtes von Leuchtgas stellt sich wie folgt dar:

$$\begin{aligned} \text{Beobachtete Ausflußzeit für Gas} &= 2' 25,1'' = 145,1'' \\ \text{„ „ „ Luft} &= 3' 40,8'' = 220,8'' \\ \text{spez. Gewicht} &= \frac{145,1^2}{220,8^2} = 0,4321. \end{aligned}$$

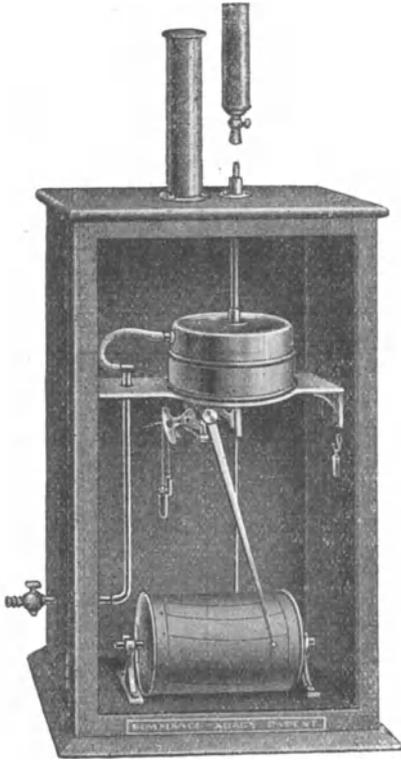


Fig. 39. Gasdichteschreiber.

Öl schwimmt. Am Ende der Gassäule, die auf der Glocke lastet, wird das ständig durchströmende Gas verbrannt. Nach unten steht die Glocke mit der Außenluft in Verbindung. Je nach der Schwere des Gases wird sie mehr oder weniger belastet; ihr Stand und ihre Bewegung wird durch einen weitausschlagenden Zeiger auf den Registrierstreifen einer durch Uhrwerk betätigten Walze übertragen. Nach vergleichenden Versuchen der Lehr- und Versuchsgasanstalt in Karlsruhe (Journ. f. Gasbel. 57, 256; 1914) bewegen sich die Abweichungen gegenüber den Messungen mit dem Schillingschen Apparat im allgemeinen innerhalb der Grenzen von 2 bis 4 Tausendstel.

Zur Umgehung der umständlichen Ausrechnung hat Krug nach des Verf. Vorschlag (Journ. f. Gasbel. 46, 451; 1903) eine Koordinatentafel für Kohlendioxid entworfen, aus der man durch Ablesen der Ausströmungszeiten auf Ordinate und Abszisse direkt das spez. Gewicht erfährt.

Auf dem Ausströmungsverfahren beruht auch der Apparat von Hofsäß (Journ. f. Gasbel. 58, 49; 1915), dessen Handhabung jedoch größere Aufmerksamkeit erfordert.

#### d) Selbsttätig aufzeichnender Gasdichteschreiber.

Ein nach dem D. R. P. 266 588 von Simmance und Abady durch Friedr. Lux in Ludwigs-hafen (Journ. f. Gasbel. 57, 256, 416; 1914; ferner 62, 168; 1919) hergestellter Gasdichteschreiber wird durch Fig. 39 dargestellt. Das Gas wird durch den seitlichen Hahn in die im oberen Teil des Gehäuses befindliche Kapsel geleitet, in der eine genau ausbalancierte Aluminiumglocke in

## E. Heizwert des Gases.

Für die Bewertung des Gases ist nach dem neueren Stand der Technik der Heizwert von ausschlaggebender Bedeutung geworden, derart, daß die Leuchtkraftbestimmung des Gases an sich völlig in den Hintergrund gedrängt ist. Dieser Umschwung wurde einerseits bedingt durch die ausgebreitete Verwendung des Leuchtgases auch zu Heizzwecken, die heute schon gegenüber der Verwendung als Leuchtgas meist überwiegt. Aber auch für die Beleuchtung selbst hat der Heizwert eine wichtigere Rolle erlangt, nachdem mit Einführung des Glühlichtes nur noch die Wärmewirkung der Flamme in Frage kommt<sup>1)</sup>. Diese hängt nun allerdings ab von der Temperatur, d. h. Intensität der Flamme, und nicht direkt vom Wärmehalt (Heizwert); wie aber Sainte-Claire Deville (Journ. f. Gasbel. 47, 21ff; 1904) nachgewiesen hat, ist dennoch die Leuchtkraft des Gases am Auerstrumpf proportional dem Heizwert, sofern die (praktisch nicht immer zu verwirklichenden) Versuchsbedingungen ausreichen, durch vermehrte Luftzufuhr das Maximum der Leuchtkraft herbeizuführen. Dieses Ergebnis haben Mayer und Schmiedt (Journ. f. Gasbel. 51, 1137; 1908) in einer umfassenden Arbeit bestätigt. Vgl. auch Pfothenauer, ebenda 56, 1069ff.; 1913.

Als Heizwert des Steinkohlengases gilt unter normalen Verhältnissen eine obere Grenze von 5200 bis 5000 WE; infolge des Krieges sind in Deutschland die Ansprüche auf 4000 WE ermäßigt (Journ. f. Gasbel. 62, 741; 1919).

### a) Junkers Gascalorimeter (vgl. Bd. I, S. 346).

Zur Heizwertbestimmung dienende Apparate, insbesondere in ihrer Ausgestaltung als selbst aufzeichnende, sind bereits Bd. I, S. 352, beschrieben worden und sei auf das dort Angegebene verwiesen. Zum Calorimeter von Junkers, das sich rasch die größte Verbreitung verschafft hat und fast ausschließlich in Anwendung kommt, bleibt bezüglich des praktischen Gebrauchs noch einiges nachzutragen, und geben wir gleichzeitig die Ansicht des Apparates (Fig. 40), wie er beim Versuch Aufstellung findet. (Vgl. Pfeiffer, Heizwertbestimmung des Leuchtgases, Journ. f. Gasbel. 44, 684; 1901, mit Abb.)

Das den Apparat durchfließende Wasser wird am besten einem Behälter entnommen, in dem es gleichmäßig gemischt ist, da Leitungswasser oft erhebliche Temperaturschwankungen innerhalb kurzer Zeit aufweist. Verf. bedient sich hierzu eines etwa 60 l fassenden Hochbehälters aus Zinkblech *H* mit Wasserstandsglas und Überlauf *u*. Die Wasserleitung *w* mündet durch den Boden in das Gefäß, so daß beim Füllen das Wasser in heftig wallende Bewegung gerät und vollkommen gemischt wird. Bei der Entnahme, die am nämlichen Zuleitungsrohr mittels Abzweigung *v* oberhalb des Wasserleitungshahnes erfolgt, fließt das Wasser

<sup>1)</sup> Vgl. Pfeiffer, Bewertung des Gases nach der Heizkraft. Journ. f. Gasbel. 44, 409; 1901.

bis auf den letzten Tropfen bei gleichbleibender Temperatur nach dem Calorimeter ab.

Der Einlauf durch Schlauch *a* ist so zu regeln, daß stets ein Überschuß aus dem Überlauf *b* fortfließt. Durch Einstellung des Hahnes *e* regelt man die Durchflußgeschwindigkeit des hier eintretenden und bei *c* den Apparat wieder verlassenden Wassers derart, daß die im

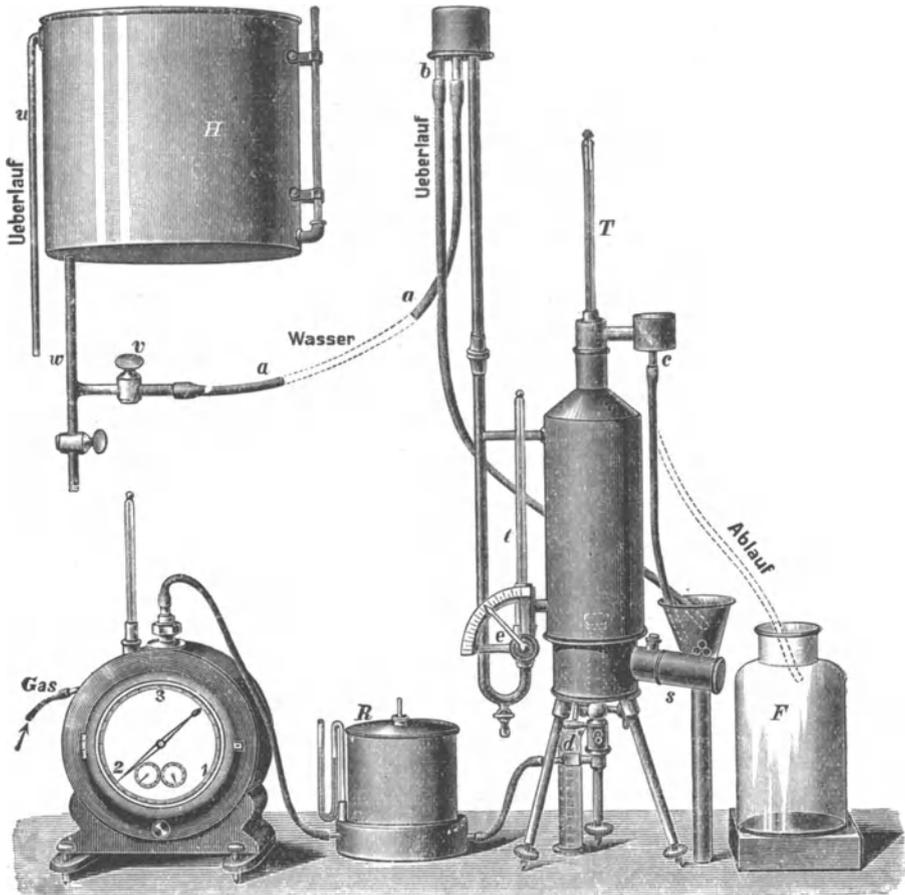


Fig. 40. Anordnung zur Heizwertbestimmung mit dem Gascalorimeter von Junkers.

Arbeitsraum herrschende Temperatur möglichst in der Mitte liegt zwischen dem Temperaturunterschied des zu- und abfließenden Wassers, der im allgemeinen zwischen 10 und 20° liegen kann. Die am Stutzen *s* austretenden Verbrennungsgase sollen womöglich bis auf die Zimmertemperatur abgekühlt sein, damit sie nur noch mit der jener Temperatur entsprechenden Feuchtigkeit gesättigt sind. Der eigent-

liche Versuch kann beginnen, sobald das Thermometer  $T$  nicht weiter steigt. Inzwischen hat sich im Innern des Apparates auch so viel Verbrennungswasser gesammelt, daß dasselbe gleichmäßig durch das Röhrchen bei  $d$  abtropft. Zum Auffangen des während des Versuches den Apparat durchfließenden Wassers dient (besser als ein Meßzylinder) eine tarierte Flasche  $F$  von etwa 10 l Inhalt, in die man beim Durchgang des Zeigers der Gasuhr durch die Nullstellung rasch den Ablaufschlauch  $c$  einführt. Die Temperaturablesungen an  $T$  erfolgen zweimal bei jeder Umdrehung des Zeigers, diejenigen an  $t$  vor Beginn und nach Schluß des Versuches; außerdem sind Gastemperatur und Barometerstand aufzuzeichnen. Nach der fünften Umdrehung des Zeigers wird der Schlauch rasch wieder von der Flasche fortgezogen. Die Menge des aufgefangenen Wassers ist auf der Wage zu ermitteln. — Zum Auffangen des Verbrennungswassers im Meßzylinder  $d$  stellt man diesen im Augenblick des zweiten Zeigerdurchganges unter den Ausflußstutzen und zieht ihn wieder beim sechsten Durchgang fort, so daß man das der gleichen Gasmenge, wie beim Hauptversuch, entsprechende Wasser erhält. — Bezeichnet man mit  $G$  Menge des verbrannten Gases in Liter,  $W$  Menge des gleichzeitig aufgefangenen Wassers in Gramm,  $T$  durchschnittlichen Unterschied der Temperaturen des zu- und abfließenden Wassers,  $aq$  Menge des aufgefangenen Verbrennungswassers, so beträgt der Heizwert von 1 cbm des Gases bei  $0^\circ\text{C}$  und 760 mm Barometerstand (Normalvolum), je nachdem man die mit den Verbrennungsprodukten unter Umständen verloren gehende latente Wärme des Wasserdampfes mit in Rechnung zieht oder nicht:

$$\text{Oberer Heizwert} = \frac{W \cdot T}{G} \cdot \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{b} \text{ WE.}$$

$$\text{Unterer Heizwert} = \frac{W \cdot T - 600 \, aq}{G} \cdot \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{b} \text{ WE.}$$

Verf. bevorzugt aus naheliegenden Gründen die Berechnung des Heizwertes auf das technische Gasvolum (vgl. S. 67)<sup>1)</sup>, also bei  $15^\circ\text{C}$ , 760 mm Barometerstand, feucht, und es ist dann der

$$\text{Obere Heizwert} = \frac{W \cdot T}{G} \cdot \frac{(273 + t) 760}{288 (b + 12,7 - e)} \text{ WE.}$$

(Der untere Heizwert berechnet sich sinngemäß durch Ergänzung des Ausdrucks um den Wert  $- 600 \, aq$ .)

Für die durch den umständlichen Bruch dargestellten Werte, und zwar für  $t$  von 10 bis  $25^\circ\text{C}$  und für  $b - e$  von 740 bis 780 mm Barometerstand, hat O. Pfeiffer die auf S. 116 u. 117 abgedruckte logarithmische vierstellige Korrektionsstafel entworfen (Journ. f. Gasbe. 150, 67;

<sup>1)</sup> Erfreulicherweise hat die Berechnung auf technisches Gasvolum in der Literatur schon festen Boden gefunden. Jedenfalls darf aber die Reduktion unter keinen Umständen unterlassen werden, da lediglich durch verschiedene Zustandsverhältnisse von Druck und Temperatur Unterschiede von mehreren hundert Wärmeeinheiten verursacht werden.

**Korrektionstafel zur Umrechnung des Heizwertes von Gas bei  $b$  mm Barometerstand und  $t^{\circ}C$**

auf

a) Technisches Volumen (760 mm, 15°C, feucht); Korrektur  $\log_{288} (\bar{b} + 12,7 - e)$ ; die oberen, gewöhnlichen Zahlen;

b) Normalvolumen (760 mm, 0°C, trocken); Korrektur  $\log_{273} (\bar{b} - e)$ ; die unteren, liegenden Zahlen.

mm	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	mm
<b>740</b>	0019 0326 0013 0320	0039 0345 0033 0339	0058 0364 0052 0358	0077 0383 0071 0377	0096 0403 0090 0397	0116 0423 0110 0417	0137 0443 0131 0437	0157 0463 0151 0457	0177 0484 0171 0478	0197 0505 0191 0499	0218 0526 0212 0520	0240 0548 0234 0542	0262 0570 0256 0564	0284 0592 0278 0588	0306 0614 0300 0608	0328 0637 0322 0631	<b>741</b>
<b>742</b>	0007 0314	0027 0331	0046 0348	0065 0365	0084 0382	0104 0400	0125 0417	0145 0434	0165 0451	0185 0468	0206 0485	0228 0502	0250 0520	0272 0538	0294 0556	0316 0574	<b>742</b>
<b>743</b>	0001 0308	0021 0325	0040 0342	0059 0359	0078 0376	0098 0393	0119 0410	0139 0427	0159 0444	0179 0461	0200 0478	0222 0495	0244 0512	0266 0529	0288 0546	0310 0563	<b>743</b>
<b>744</b>	9995 0302	0015 0319	0034 0336	0053 0353	0072 0370	0092 0387	0113 0404	0133 0421	0153 0438	0173 0455	0194 0472	0216 0489	0238 0506	0260 0523	0282 0540	0304 0557	<b>744</b>
<b>745</b>	9990 0296	0010 0313	0029 0330	0048 0347	0067 0364	0086 0381	0107 0398	0127 0415	0147 0432	0167 0449	0189 0466	0211 0483	0233 0500	0255 0517	0277 0534	0298 0551	<b>745</b>
<b>746</b>	9984 0290	0004 0307	0023 0324	0042 0341	0061 0358	0080 0375	0101 0392	0121 0409	0141 0426	0161 0443	0183 0460	0205 0477	0227 0494	0249 0511	0271 0528	0292 0545	<b>746</b>
<b>747</b>	9978 0284	9998 0301	0017 0318	0036 0335	0055 0352	0074 0369	0095 0386	0115 0403	0135 0420	0155 0437	0177 0454	0199 0471	0221 0488	0243 0505	0265 0522	0286 0539	<b>747</b>
<b>748</b>	9972 0278	9992 0295	0011 0312	0030 0329	0049 0346	0068 0363	0089 0380	0109 0397	0129 0414	0149 0431	0171 0448	0193 0465	0215 0482	0237 0499	0259 0516	0280 0533	<b>748</b>
<b>749</b>	9966 0272	9986 0289	0005 0310	0024 0327	0043 0344	0062 0361	0083 0378	0103 0395	0123 0412	0143 0429	0165 0446	0187 0463	0209 0480	0231 0497	0253 0514	0274 0531	<b>749</b>
<b>750</b>	9961 0267	9981 0284	0000 0305	0019 0322	0038 0339	0057 0356	0078 0373	0098 0390	0118 0407	0138 0424	0160 0441	0182 0458	0204 0475	0226 0492	0248 0509	0269 0526	<b>750</b>
<b>751</b>	9955 0261	9975 0278	9994 0295	0013 0312	0032 0329	0051 0346	0072 0363	0092 0380	0112 0397	0132 0414	0154 0431	0176 0448	0198 0465	0220 0482	0242 0499	0263 0516	<b>751</b>
<b>752</b>	9949 0255	9969 0272	9988 0289	0007 0306	0026 0323	0045 0340	0066 0357	0086 0374	0106 0391	0126 0408	0148 0425	0170 0442	0192 0459	0214 0476	0236 0493	0257 0510	<b>752</b>
<b>753</b>	9943 0249	9963 0266	9982 0283	0001 0300	0020 0317	0039 0334	0060 0351	0080 0368	0100 0385	0120 0402	0142 0419	0164 0436	0186 0453	0208 0470	0230 0487	0251 0504	<b>753</b>
<b>754</b>	9937 0243	9957 0260	9976 0277	9995 0294	0014 0311	0033 0328	0055 0345	0075 0362	0095 0379	0115 0396	0136 0413	0158 0430	0180 0447	0202 0464	0224 0481	0245 0498	<b>754</b>
<b>755</b>	9932 0237	9952 0254	9971 0271	9990 0288	0009 0305	0029 0322	0050 0339	0070 0356	0090 0373	0110 0390	0131 0407	0153 0424	0175 0441	0197 0458	0219 0475	0239 0492	<b>755</b>
<b>756</b>	9920 0231	9940 0248	9965 0265	9984 0282	0003 0300	0023 0317	0044 0334	0064 0351	0084 0368	0104 0385	0125 0402	0147 0419	0169 0436	0191 0453	0213 0470	0233 0487	<b>756</b>
<b>757</b>	9925 0225	9944 0242	9978 0259	9997 0276	9997 0293	0017 0310	0038 0327	0058 0344	0078 0361	0098 0378	0119 0395	0141 0412	0163 0429	0185 0446	0207 0463	0227 0480	<b>757</b>



1907), mit deren Hilfe sich die Heizwertberechnung im wesentlichen auf die Summierung von vier Zahlen ( $\log W + \log T + \log \text{Korrektur} - \log G$ ) beschränkt. Die Zahlen der Tafel stellen den „log Korrektur“ dar, und zwar erhält man durch die oberen gewöhnlichen Logarithmen das technische Volum, durch die unteren, liegenden das Normalvolum.

Einen Rechenschieber zur Ausrechnung des Heizwertes hat van Balkom (Journ. f. Gasbel. 54, 1273; 1911) angegeben, während Hofsäß (ebenda 62, 766; 1919) eine Kurventafel nebst Leserolle zur Ablesung des Reduktionsfaktors entworfen hat.

Die für den unteren Heizwert erforderliche Bestimmung des Verbrennungswassers wird wegen der Kleinheit der Mengen ungenau. Nach O. Pfeiffers Beobachtungen ist nun der entsprechende Wert, den man in einigen ausgedehnteren Versuchen (mit 50 bis 70 ccm Kondenswasser) festzustellen hat, für das betreffende Gas eine nahezu gleichbleibende Zahl im Vergleich zum oberen Heizwert. So wurde bei zahlreichen Untersuchungen der Unterschied vom oberen gegen den unteren Heizwert festgestellt: für Gas aus westfälischen oder englischen Kohlen gleichbleibend zu 11,1%, für ölkarburirtes Wassergas im Mittel zu 8,6%. — Man verzichtet also bei den üblichen Betriebsuntersuchungen einfach auf die Messung des Verbrennungswassers, bestimmt nur den oberen Heizwert und berechnet den unteren durch den prozentischen Abzug.

Als Beispiel einer Leuchtgasuntersuchung ergeben sich die folgenden Zeichnungen:

Verbrannte Gasmenge (5 Zeigerumdrehungen zu 3,06 l) . . . . .	15,3 l
Erwärmtes Wasser . . . . .	5310 g
Anfangstemperatur, gleichbleibend . . . . .	13,8° C
Endtemperatur: 28,1 — 28,15 — 28,15 — 28,1 —	
28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1 — 28,1, Mittel . . . . .	28,11° C
Unterschied . . . . .	14,31° C
(Verbrennungswasser . . . . .	14 ccm)
Temperatur des Gases (Versuchsraum) . . . . .	22° C
Barometerstand . . . . .	766 mm

Hieraus berechnet sich der obere Heizwert für das technische Gasvolum zu 5094 WE. Der untere beträgt dann, bei einem Abzuge von 11,1%, wie zuvor angenommen,  $5094 - (5094 \cdot 0,111) = 4529$  WE.

Nur bei sorgfältigster Handhabung erweist sich das Junkerssche Calorimeter als der zuverlässige Apparat, als der er überall anerkannt wird. Insbesondere ist darauf zu achten, daß im Arbeitsraum Temperaturverhältnisse herrschen, wie es bei gasanalytischen Arbeiten erforderlich ist (vgl. S. 45). Auf alle Fälle bedarf es aber gelegentlicher Nachprüfung des Versuchsgasmessers, um die den Zeigerumdrehungen entsprechende wahre Literzahl in Rechnung setzen zu können (vgl. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 44, 684; 1901). Verf. bedient sich dazu einer etwa 10 l fassenden Saugflasche, ähnlich wie nach S. 73, deren temperiertes Abflußwasser nach 2- oder 3maligem Zeigerumgang gewogen wird<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Nachprüfung des Junkersschen Calorimeters vgl. auch Immenkötter, Über Heizwertbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe, München 1905; ferner Strache, Journ. f. Gasbel. 58, 85, 97; 1915; ferner Bunte und Czako, ebenda 62, 589; 1919.

An Stelle des Gasmessers schlägt Strache (Journ. f. Gasbel. 58, 742; 1915) Verdrängung des Gases aus einer etwa 10 l haltenden Flasche vor durch Einlauf des vom Calorimeter abfließenden Kühlwassers, so daß eine Messung überhaupt nicht erforderlich ist, da Gas- und Wassermengen gleich sind. In diesem Falle würden jedem  $1^{\circ}\text{C}$  Temperatursteigerung 1000 WE entsprechen. Es wird also z. B. bei Leuchtgasprüfungen eine Zunahme der Kühlwasserwärme von nur etwa  $4,5^{\circ}\text{C}$  erzielt, was doch bedenklich erscheint.

Einfachere Apparate zur Heizwertbestimmung von Gasen sind von Graefe (Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 713; 1901) sowie von Stoecker und Rothenbach (Journ. f. Gasbel. 51, 121; 1908) angegeben. Doch wird von Mayer und Schmiedt (ebenda S. 1164) bezüglich des letztgenannten, der besonders für kleine Gasmengen bestimmt ist, die Zuverlässigkeit der Ergebnisse bemängelt.

Auch Strache (vergl. den nachfolgenden Abschnitt) beschreibt ein Calorimeter für kleinste Gasmengen, die in einer Explosionspipette verbrannt werden. Nach den Ausweisen sind die Ergebnisse, die jedoch von empirischer Eichung abhängen und nach dieser Richtung noch nicht für alle Fälle bestätigt sind, genau.

### b) Explosionscalorimeter.

Erstmalig hat Strache (Journ. f. Gasbel. 53, 217; 1910; 55, 833; 1912) ein Verfahren angegeben, nach dem der Heizwert durch Verpuffen einer kleinen, mit Luft gemischten Gasmenge in einer Explosionspipette bestimmt wird. Letztere ist durch Verschmelzen an den Rändern mit einem Mantel umgeben, und es wird nun die durch die Verbrennungswärme erfolgte Ausdehnung der Luft im Glasmantel auf ein feines Manometer übertragen, das mithin als Luftthermometer wirkt. Durch Verbrennung von reinem Wasserstoff werden die Anzeigen dieses Heizwertmessers empirisch festgelegt (vergl. Bd. I, S. 356).

Union-Gascalorimeter. In Anlehnung an das Verfahren von Strache hat die Apparatebaugesellschaft „Union“ in Karlsruhe den verbesserten Apparat Fig. 41 geschaffen. Die Verbrennungs- und gleichzeitige Meßbürette *A* faßt etwa 100 ccm und gestattet in ihrem oberen verengten Teil noch  $\frac{1}{10}$  ccm genau abzulesen. Der Eingangshahn *C* besitzt eine Winkelbohrung von  $120^{\circ}$ , dessen jeweilige Lage durch den

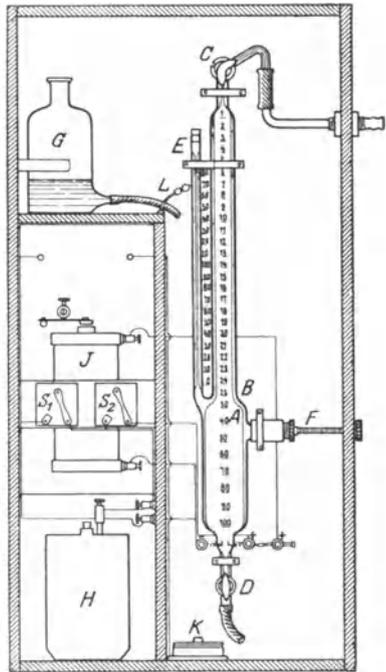


Fig. 41. Explosionscalorimeter „Union“.

im gleichen Winkel gebogenen Hahngriff leicht kenntlich ist. In der gezeichneten Lage verbindet er die Bürette mit der Gaszuleitung; um ein Drittel Drehung im Sinne des Uhrzeigers bewegt, verbindet er die Bürette mit der Luft, da an der Ausgangsstelle das Hahngehäuse durchbohrt ist. Durch den unteren Hahn *D* steht die Bürette mit der Druckflasche *G* in Verbindung. Als Sperrflüssigkeit dient verdünnte Schwefelsäure 1 : 10, da sie auch zur elektrolytischen Entwicklung von Knallgas in der Bürette dienen soll.

Um die Bürette ist der Mantel *B* geschmolzen mit den Haarröhrchen *E*. Der gebildete Zwischenraum ist mit Petroleum als Calorimeterflüssigkeit gefüllt; sie nimmt nach der Verpuffung die Wärme auf und zeigt die Ausdehnung, als Maß des Heizwertes, auf dem in Millimeter geteilten Haarröhrchen an. Zur Einstellung vor dem Versuch dient die Vorrichtung *F*.

Am unteren Ende der Bürette sind die Platinelektroden eingeschmolzen, die sowohl zur Zündung des Gas-Luftgemisches mittels Induktionsfunken, als auch zur Entwicklung von Knallgas, das zur Eichung dient, verwendet werden. Umschaltung auf Starkstrom oder Schwachstrom erfolgt durch Schalter *S*<sub>2</sub>. Der Strom wird vom Akkumulator *H* geliefert. *J* stellt den Induktor dar. Ein Ableselempchen *L* wird durch den Schalter *S*<sub>1</sub> betätigt.

Zur Ausführung des Versuchs wird zunächst die Bürette bis zum oberen Hahn mit Sperrflüssigkeit gefüllt (vgl. Abschnitt: Gasanalyse, insbesondere S. 60), dann wird die Gaszuleitung mit dem zu prüfenden Gase ausgespült durch Hahnstellung  $\vee$ . Es folgt Tiefstellen der Druckflasche *G* bei geöffnetem Hahn *D*, Zuleitung des Gases durch *C* (Stellung  $\uparrow$ ). Je nach der Art des Gases werden wechselnde Mengen, z. B. 12 ccm Steinkohlengas abgemessen<sup>1)</sup>, durch Schließen des Hahnes *C* ( $\wedge$ ), Einstellen der Wasserspiegel in Druckflasche und Bürette auf gleiche Höhe und Ablesen des Standes. Sodann wieder Tiefstellen der Druckflasche, Zuleiten von Luft durch *C* ( $\downarrow$ ). Sobald das Sperrwasser bis zum unteren Bürettenhahn abgelaufen ist, schließen von *C* ( $\vee$ ), dann von *D*.

Unmittelbar vor der nun folgenden Zündung des Gas-Luftgemisches mißt man den Stand der Calorimeterflüssigkeit in dem Haarröhrchen genau ab. Nach der Zündung, die durch Druckknopf *K* erfolgt, beobachtet man das Steigen der Flüssigkeit; der höchste Stand wird wieder abgelesen.

Zum Vergleich des Ergebnisses mit einer Knallgasverbrennung wird die Bürette wieder mit Sperrwasser gefüllt. Dann entwickelt man etwa 20 ccm Knallgas, dessen Menge genau abgelesen wird. Es wird wieder wie vorhin Luft zugemischt und auch im übrigen ebenso verfahren: Ablesen der Anfangstellung in dem Haarröhrchen, Zündung, Ablesen des Höchststandes.

<sup>1)</sup> Abzumessende Mengen: Acetylen 4 bis 6 ccm, Erdgas 5 bis 8 ccm, Ölgas 5 bis 10 ccm, Steinkohlengas 9 bis 14 ccm, Wassergas 15 bis 20 ccm, Braunkohlenschwefelgas 20 bis 25 ccm, Generatorgas 25 bis 40 ccm, Gichtgas 50 bis 60 ccm.

Die Ausrechnung des Heizwertes stützt sich auf den Heizwert von 2020 WE für 1 cbm Knallgas bei 0° C, 760 mm. Dieser Heizwert verhält sich zu dem gesuchten Heizwert des Probegases wie die infolge der Erwärmung sichtbar gewordene Ausdehnung der Calorimeterflüssigkeit bei den beiden Versuchen. Wurden demnach  $a$  ccm Probegas verbrannt mit  $b$  mm Ausschlag im Haarröhrchen und ergeben andererseits  $a_1$  ccm Knallgas  $b_1$  mm Ausschlag, so beträgt der Heizwert des Gases

$$= \frac{b \cdot a_1 \cdot 2020}{a \cdot b} \text{ WE (oberer Heizwert).}$$

Bei Reihenversuchen bzw. wenn sich die Temperatur des Versuchsaumes nicht wesentlich ändert, kann der Ausdruck  $\frac{2020 \cdot a_1}{b_1}$  als Konstante ausgerechnet werden, mit der nur jeweils der Wert  $\frac{b}{a}$  für jeden weiteren Versuch zu vervielfachen ist.

Beispielsweise wurden 10,7 ccm Steinkohlengas abgemessen und verpufft. Ausschlag am Haarröhrchen 125,7 mm. Andererseits wurden 20,6 ccm Knallgas entwickelt und verpufft. Ausschlag 118,2 mm.

$$\text{Oberer Heizwert} = \frac{125,7 \cdot 20,6 \cdot 2020}{10,7 \cdot 118,2} = 4136 \text{ WE.}$$

Da bei den Versuchen unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen gearbeitet wird, so erübrigt sich eine Umrechnung auf Normalvolum. Es ist auch nicht erforderlich, die Calorimeterflüssigkeit vor jeder Bestimmung genau auf den Nullpunkt einzustellen, wenn nur der Ausschlag immer genau festgestellt wird. Bewegungen infolge äußeren Temperaturwechsels, z. B. nach Aufstellung des Apparates in einem Ofenhaus, sind durch Zeitbeobachtung auszugleichen. Zur Erhöhung der Genauigkeit ist erforderlich, daß stets nur so viel Vergleichsgas (Knallgas) verbrannt wird, als der Wärmetönung des Probegases entspricht. Hierdurch werden die Ausschläge bei beiden Versuchen nahezu gleich groß, und sie erfolgen im gleichen Bereich des Haarröhrchens; andererseits sind dann die Abstrahlungsverluste während der Bestimmungen gleich, so daß sie sich gegenseitig aufheben. Tatsächlich erhält man nach einer Mitteilung des Gasinstituts in Karlsruhe (Gas- und Wasserfach, 1921, S. 83), das den Apparat geprüft hat, für die Praxis hinreichend genaue Ergebnisse.

Heizwertbestimmung von armen Gasen, die nicht mehr zündbar sind. Zunächst bestimmt man, wie vorbeschrieben, die Ausdehnung für Knallgasluft, jedoch diesmal nur mit 12 bis 15 ccm Knallgas. Dann füllt man die Bürette wieder und entwickelt nochmals etwa die gleiche Menge Knallgas. Anstatt nun aber Luft beizumischen, führt man das zu untersuchende arme Gas in die Bürette ein, mißt seine Menge und zündet. Hierbei verbrennen auch kleinste Mengen armer Gase, z. B. aus Grubenwettern, Abgasen von Generatoröfen und Explosionsmotoren.

Der untere Heizwert kann mit dem Explosionscalorimeter nicht bestimmt werden. Die Heizwertberechnung wird unter Abzug der Wärmetönung für das Knallgas sinngemäß nach dem Vorhergesagten durchgeführt.

### c) Berechnung des Heizwertes aus der Analyse.

Die Berechnung des Heizwertes von Gasgemischen aus der Analyse durch Multiplikation der prozentisch bestimmten Einzelbestandteile mit deren Verbrennungswärmen liefert, wie O. Pfeiffer nachgewiesen hat (Journ. f. Gasbel. 44, 684; 1901), durchaus zuverlässige Ergebnisse. Sie setzt natürlich zuverlässige Gasanalysen voraus und eignet sich daher auf alle Fälle für einfache Gasgemische, wie uncarburiertes Wassergas, Generatorgas, Halbwassergas (Kraftgas).

Für Leuchtgas ist die Heizwertberechnung nicht ohne weiteres möglich, wenn man die vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffe  $C_nH_m$  nur ihrer Summe nach kennt und nicht nach ihrem Anteil an Äthylen und Benzoldampf, weil deren Verbrennungswärmen sehr hohe sind und erheblich auseinanderliegen. Für diesen Fall hat Pfeiffer (l. c.) mit Erfolg den Weg betreten, daß er zur Heizwertberechnung noch das spez. Gewicht des Gases zu Hilfe nahm. Nach den mitgeteilten Belegen stimmen die so berechneten Heizwerte mit den calorimetrisch bestimmten recht gut überein. Bezüglich des Näheren muß auf die Originalschrift verwiesen werden.

O. Pfeiffer hat jedoch diesen mühevollen Weg wieder aufgegeben, nachdem ihm der Nachweis gelungen ist, daß die nach seiner Arbeitsweise erhaltenen Gasanalysen (vgl. S. 59), die auch den Benzoldampfgehalt berücksichtigen, die Berechnung des Heizwertes in zuverlässiger Weise gestatten. Enthält das Gas  $w$  % Wasserstoff,  $c$  % Kohlenoxyd,  $m$  % Methan,  $a$  % Äthylen und  $b$  % Benzoldampf, so sind die Heizwerte, bezogen auf technisches Volum (S. 67), und je nachdem man den oberen oder unteren Heizwert wünscht:

$$\begin{aligned} \text{o. H.} &= 28,53 w + 28,25 c + 89,15 m + 140,3 a + 327,9 b \\ \text{u. H.} &= 23,96 w + 28,25 c + 80,00 m + 132,0 a + 314,2 b \end{aligned}$$

Beispielsweise gestaltet sich an der Hand der Ergebnisse einer Gasanalyse die Heizwertberechnung wie folgt:

Analyse	Proz.	o. H	u. H
Wasserstoff . . . . .	57,51	1641	1378
Kohlenoxyd . . . . .	7,32	207	207
Methan . . . . .	25,31	2256	2025
Äthylen . . . . .	2,79	391	368
Benzoldampf . . . . .	1,03	338	324
Kohlendioxyd . . . . .	1,70	—	—
Sauerstoff . . . . .	0,78	—	—
Stickstoff . . . . .	3,56	—	—
	100	4833	4302

Durch das Junkersche Calorimeter wurde der obere Heizwert zu 4824 WE ermittelt, der untere, mit 11% Abzug (nach der Analyse 10,9%), zu 4295 WE.

Derartige Paralleluntersuchungen hat Pfeiffer in großer Anzahl angestellt. Sie setzen aber ziemlich genaues Arbeiten voraus, wenn man auf Übereinstimmung rechnen will. Ihr Wert zur Nachprüfung der Calorimeterangaben ist nicht zu unterschätzen. Aus Analysen von Ölgas und Leuchtwassergas kann der Heizwert aus andernorts erwähnten Gründen (S. 64) nicht berechnet werden.

## F. Lichtmessung (Photometrie).

Wenn auch die Leuchtkraft des Gases beim Brennen in offener Flamme gegenüber dem Heizwert ihre ehemalige Bedeutung verloren hat (vgl. S. 113), so bedient man sich ihrer Bestimmung doch in manchen kleineren Gaswerken auch heute zur Überwachung der Gasbeschaffenheit. Im übrigen hat die Bestimmung der Leuchtkraft, besser der Lichtstärke, ihren Wert beibehalten im Hinblick auf die Organe, mit Hilfe deren die Flammen entwickelt und in günstiger Weise zum Leuchten gebracht werden, da sie gestattet, die Glühkörper, Brennerkonstruktionen, Zylinder, Reflektoren usw. auf ihre Nutzwirkung zu prüfen.

Das Wesen der Lichtmessung beruht auf dem Vergleich zweier belichteten Flächen, deren eine das Licht von der zu prüfenden Flamme, die andere dasjenige einer zum Vergleich dienenden Normalflamme empfängt. Da das Auge den Grad der Helligkeit verschieden stark beleuchteter Flächen nicht beurteilen kann, so verändert man am einfachsten die Entfernungen  $a$  und  $b$  der zu vergleichenden Lichtquellen  $A$  und  $B$  so, daß die beiden Flächen gleich hell erscheinen, wobei dann die Entfernungen den Maßstab für die Leuchtkraft abgeben, nach dem Gesetz: Die Lichtstärken verhalten sich wie die Quadrate der Entfernungen von den Lichtquellen;  $A : B = a^2 : b^2$ .

### a) Lichtstärke.

Im Laufe der Zeit sind verschiedene Normalflammen in Aufnahme gekommen. In Frankreich ist die mit Rüböl gespeiste Carcel-Lampe in Gebrauch, in Amerika und England eine Normalkerze. Die sehr verbreitete englische Walratkerze (London Standard Spermaceti Candle) ist gekennzeichnet durch einen stündlichen Verbrauch von 120 Grains (7,77 g) bei 44,5 mm Flammenhöhe. Eine deutsche Normalkerze aus Paraffin war vom Verein der Gas- und Wasserfachmänner schon 1868 eingeführt.

Amylacetatlampe. Zur allgemeinen Anwendung ist in Deutschland die Lichteinheit nach Hefner von Alteneck (Journ. f. Gasbel. 27, 766; 1884) gekommen. Sie ist zu umschreiben als die Lichtstärke (vgl. Journ. f. Gasbel. 50, 870; 1907) einer in ruhigstehender, reiner atmosphärischer Luft frei brennenden Flamme, die aus dem Querschnitt eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem und 8,3 mm äußerem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge

vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen. Fig. 42 veranschaulicht die Ansicht der Lampe mit Zubehör. Der in der Röhre *C* steckende Docht, aus losen oder umsponnenen Baumwollfäden bestehend, soll die Röhre vollständig ausfüllen. Seine Bewegung zum Einstellen der Flamme erfolgt mittels gezahnter Rädchen und Getriebe. Als Flammenmesser dient ein gewöhnliches Visier *E* oder besser ein von Krüß angegebener optischer Flammenmesser *F*, der das verkleinerte umgekehrte (reelle) Bild der Flamme auf einer mit Skala versehenen Mattglasscheibe entwirft. Zur Prüfung der Normalien ist der Lampe eine auf das Dochtröhrchen aufzusetzende Lehre *G* beigegeben. Außer Gebrauch wird die Dochtröhre *C* durch die Kappe *D* verschlossen. Als Brennmaterial dient reinstes Amylacetat, das von den Herstellern der Lampe bezogen werden kann (S. Elster, Berlin, und A. Krüß, Hamburg).

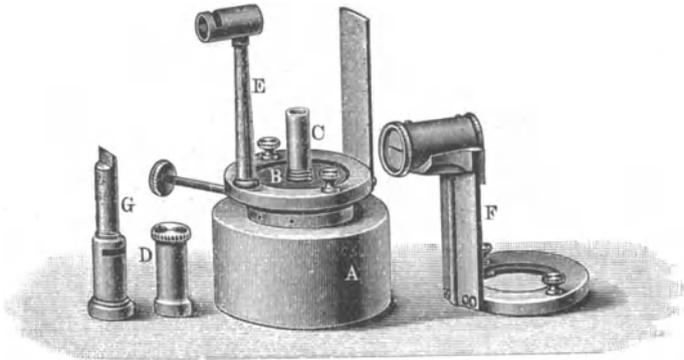


Fig. 42. Amylacetatlampe.

Nach den Ermittlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt verhält sich die Leuchtkraft der alten deutschen Vereins-Paraffinkerze (VK) zu derjenigen des Hefnerlichtes (HK) wie 1 : 1,2. Nach den von verschiedener Seite stammenden Ermittlungen bestehen die folgenden weiteren Beziehungen: 1 Hefnerkerze (HK) = 0,877 engl. Walratkerze = 0,826 deutsche Normalkerze = 0,09 Carcel.

### b) Photometerkopf.

Als Organ zum Vergleich der zu messenden Lichtstärke mit der Lichteinheit besitzt der Photometerkopf die hervorragende Bedeutung, daß er schlechthin als das Photometer bezeichnet wird, wiewohl man darunter auch die ganze Versuchsanordnung versteht. Ein sehr einfaches, da ohne besondere Hilfsmittel zu erstellendes, für rohe Messungen jedoch brauchbares Photometer beruht auf dem Vergleich der von den beiden Lichtquellen auf eine weiße Fläche geworfenen Schatten eines Stabes (Rumfords Photometer). Aus den Entfernungen des Stabes zu den

Lichtquellen bei gleich starken Schatten berechnet sich das Verhältnis der Lichtstärken.

Große Verbreitung hat das Photometer nach Bunsen erlangt, das auf der Beleuchtung eines mit Fettfleck versehenen weißen Papiers beruht, das in gerader Linie zwischen den beiden Lichtquellen ver-

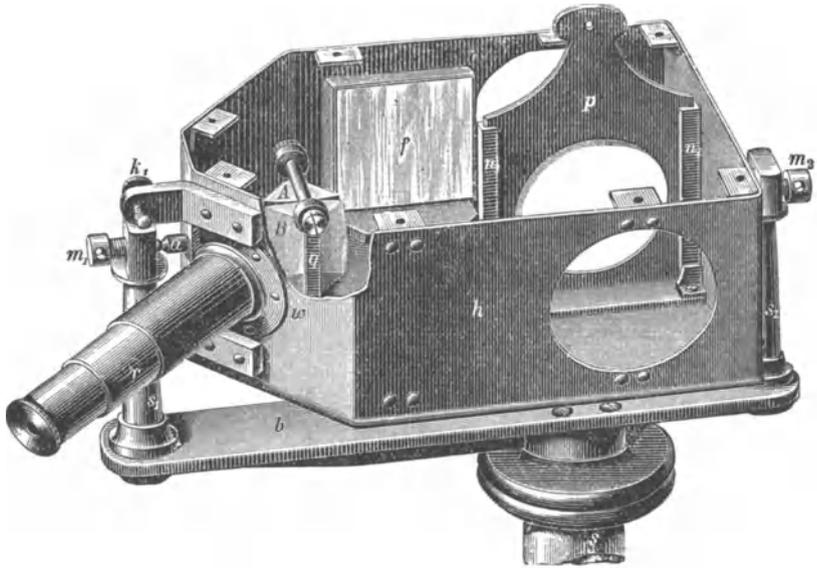


Fig. 43. Photometerkopf nach Lummer und Brodhun.

schoben wird, so daß es von beiden Seiten her Licht empfängt. Es gibt nun zwei Lagen, in welchen der Fettfleck zum Verschwinden kommt, indem die ungefettete Fläche so viel des von der einen Richtung herkommenden Lichtes reflektiert, als der Fettfleck selbst vom Licht aus der anderen Richtung hindurchläßt. Das Mittel der beiden Entfernungen entspricht der gleich starken Beleuchtung der beiden Seiten. — Gewöhnlich stellt man aber den Schirm direkt auf gleiche Beleuchtung ein, in welchem Falle sich der Fettfleck auf beiden Seiten gleich stark gegen die umgebende helle Papierfläche abhebt. Um nun beide Seiten mit einem Blicke übersehen zu können, dient ein im Winkel hinter der Papierscheibe angeordneter doppelter Spiegel, in dem die beiderseitigen Bilder des Fettfleckes zusammengerückt erscheinen.

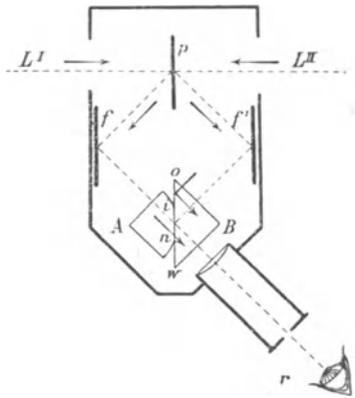


Fig. 44. Strahlengang des Photometerkopfes.

Einen hohen Grad der Vervollkommnung hat das Photometer erhalten, indem das Diaphragma nach Bunsen ersetzt wurde durch den Photometerkopf nach Lummer und Brodhun (Fig. 43). Dieser besteht aus einem Gehäuse  $h$ , in dem die weiße Gipsplatte  $p$  von beiden Seiten her durch die zu vergleichenden Lichtquellen  $L_I, L_{II}$  (vgl. Fig. 44) beleuchtet wird. Das von der Scheibe reflektierte Licht wird nun auf einer Seite von dem Spiegel  $f$ , auf der anderen Seite von einem entsprechenden,  $f$  parallelen Spiegel  $f_1$  nach den Glasprismen  $A$  und  $B$  geworfen, deren eines ( $A$ ) mit seiner bis auf einen kleinen Kreis kugelig geschliffenen Hypotenusenfläche gegen die völlig glatte Fläche des anderen ( $B$ ) angepreßt ist. Bei dieser Anordnung beleuchtet nun die Lichtquelle  $L_{II}$  bzw. die rechte Seite des Schirmes  $p$  durch Reflexion des Spiegels  $f_1$  die Ringfläche  $oi - nw$  des Prismas  $B$ , von wo aus das Licht weiter nach dem Auge des Beobachters bei  $r$  reflektiert wird. Es tritt, wenn nicht gleichzeitig Licht von  $L_I$  kommt, als helle Fläche mit mittlerer dunkler Kreisscheibe in die Erscheinung, indem das die Kreisfläche  $in$  treffende Licht auch durch das Prisma  $A$  gradlinig hindurchgeht, als ob  $B$  und  $A$  ein einziger Glaskörper wären. — Kommt andererseits nur Licht von  $L_I$ , so kann es nur durch den zwischen  $in$  liegenden Kreis nach dem Auge  $r$  des Beschauers gelangen, der also in diesem Falle eine helle Kreisfläche auf dunklem Grunde wahrnimmt. Bei gleich starker Beleuchtung von beiden Seiten verschwindet der Unterschied, das Auge erblickt eine einzige, gleichmäßig beleuchtete Fläche. Auf diese hat man demnach beim Photometrieren einzustellen. — Es ist leicht einzusehen, daß infolge geringer Verschiedenartigkeit der beiden Flächen der Scheibe  $p$ , verschieden reflektierender Wirkung der Spiegel  $f$  und  $f_1$  sowie durch ungleiche Lichtdurchlässigkeit bzw. Reflexionswirkung der Prismen  $A$  und  $B$  eine absolute Gleichseitigkeit des Photometerkopfes nicht zu erwarten ist. Um jedoch etwaige Verschiedenheiten ausmerzen zu können, ist der Apparat auf der Trägersäule  $s$  um eine vertikale Achse drehbar angeordnet, wodurch ermöglicht wird, die Beobachtung nach Drehung des Photometerkopfes um  $180^\circ$  zu kontrollieren. Die beiden Stellungen des Apparates werden durch Anschlag der Schraube  $k_1$  an die Säulen  $m_1$  bzw.  $m_2$  gesichert. Aus dem Mittel der beiden Ablesungen ergibt sich der richtige Wert für die Leuchtkraft.

Bei einem Kontrastphotometer von Bechstein (Muspratt, Ergänzungsband, 1921) wird das Photometerbild durch andersartige Gestaltung des Doppelprismas so zerlegt, daß in jeder der beiden Sichtflächen wechselseitig ein Ausschnitt der beleuchteten Teile in die Erscheinung tritt, wodurch der Unterschied von Hell und Dunkel unmittelbar wirkt und auch Lichtquellen von verschiedener Tönung besser miteinander verglichen werden können.

Flimmerphotometer. Der Farbenunterschied der zu prüfenden Lichtquelle gegenüber der Normalflamme, z. B. zwischen Auerlicht und der Hefnerflamme, erschwert die Lichtmessung ungemein. Jedoch kommt man über diese Schwierigkeit schon durch häufige Übung hinweg. Wesentlich erleichtert wird die Messung verschiedenfarbiger Lichtquellen durch das vorerwähnte Kontrastphotometer. — Ganz unab-

hängig hiervon macht das sog. Flimmerphotometer, um das sich besonders Krüß verdient gemacht hat (Journ. f. Gasbel. 47, 129; 1904 und Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1905, 98). Seine Wirkung beruht darauf, daß man eine Vergleichsfläche (Schirm) in verhältnismäßig langsamem Wechsel durch die eine und die andere Lichtquelle beleuchten läßt. Mechanisch wird dies durch eine Drehvorrichtung am Schirm bewerkstelligt. Bei ungleich starker Beleuchtung hat das Auge den Eindruck des Flimmerns; es verschwindet bei gleich starker Beleuchtung, unabhängig von der Farbe des Lichts, die bei dem stetigen Wechsel eine einheitliche wird (Farbenkreisel). — Es bestehen noch grundsätzliche Bedenken, welche die allgemeine Einführung dieses Photometers bisher verhindert haben.

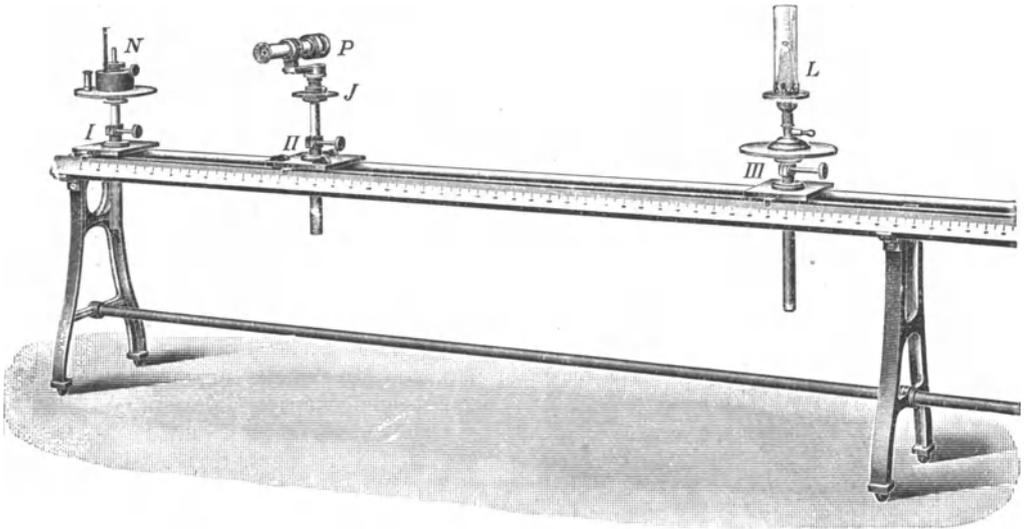


Fig. 45. Photometerbank mit Kopf nach Bechstein  
(Schmidt & Haensch, Berlin).

### c) Photometerbank.

In der Zusammenstellung mit dem Photometerkopf, der Normalflamme oder ihrem Ersatz und der zu prüfenden Flamme auf der mit Teilung versehenen Photometerbank bietet sich erst das Meßinstrument als eigentliches Photometer. Ein solches zeigt in der Fig. 45 den Photometerkopf *P* von Bechstein, die Hefnerlampe *N* und einen zu prüfenden Auerbrenner *L*. Die mit *I*, *II*, *III* bezeichneten „Wagen“ für Lichtquellen und Photometer sind auf Stahlröhren der Meßbank verschiebbar. Vorgelagert befindet sich ein Holzmaßstab mit Millimeterteilung bis 2500. — Häufig findet man die Anordnung, daß Hefnerlampe und Photometerkopf auf einem gemeinschaftlichen Wagen, also in unveränderlicher Entfernung voneinander sitzen, so daß diese als gegebene Größe für alle Messungen in Rechnung gestellt werden kann.

Es bietet sich auch die Möglichkeit, die Meßplatte so zu teilen, daß sie unmittelbar die Kerzenstärke angibt. Bei einem Normal-Photometer der Lichtmeßkommission des D. Vereins von Gas- und Wasserfachmänner ist dem durch eine zweiteilige Meßplatte Rechnung getragen.

#### d) Allgemeine Versuchsbedingung.

Die Bestimmung der Leuchtkraft des Gases oder von Brennern erfordert nun die folgende weitere Versuchsanordnung. Der Versuchsaum soll möglichst matt schwarz gestrichen sein, ferner muß er sich

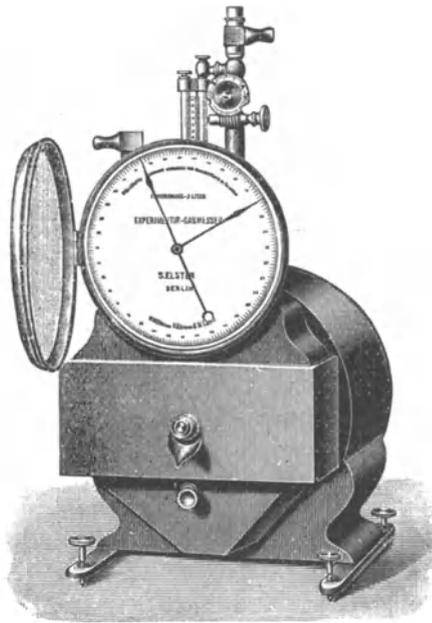


Fig. 46. Versuchsgasmesser.

verdunkeln lassen, jedoch leicht gelüftet werden können, da bei steigendem Kohlensäuregehalt des meist kleinen Raumes die Helligkeit der Flamme abnimmt. Um reflektiertes Licht fernzuhalten, empfiehlt sich die Anwendung von Blenden. Eine Photometerbank der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1892, 44) trägt dem in soweitgehendem Grade Rechnung, daß nach Liebenthal (Prakt. Photometrie 1907, 326) auch ohne Verdunkelung des Arbeitsraumes Messungen vorgenommen werden können. — Handelt es sich bloß um Feststellung der Leuchtkraft des Gases, so hat zu dem Versuch stets der gleiche Gasbrenner zu dienen, dessen Art nach günstigstem Stundenverbrauch und Beschaffenheit unter Umständen besonders zu vereinbaren ist. Als

Versuch eines einheitlichen Brenners ist der Elstersche Normal-Argand (mit Glaszylinder von 210 mm Höhe von Schott u. Gen. in Jena) anzusprechen; dieser ist für 150 l Stundenverbrauch berechnet.

In jedem Falle muß das Gas mittels eines Versuchsgasmessers, Fig. 46 (nach Elster) gemessen werden; eine solche gestattet sowohl Ableseung des absoluten Gasdurchganges (am kleinen Zeiger) als auch des Stundenverbrauchs bei 1 Minute dauernder Beobachtung (am großen Zeiger). Mittels Mikrometerhahns kann nach mehrfachem Probieren der Gasverbrauch bis auf 1 l genau eingestellt werden. Zu empfehlen ist die Einschaltung eines Gasdruckreglers (nach Elster), der indessen nur kleinere Druckschwankungen ausgleicht, eine Nachprüfung des Gasdurchganges nach längerer Unterbrechung des Versuchs jedoch nicht ersparen kann.

Wo es auf rasche Einstellung und gleichzeitige Überwachung des Gasdurchgangs ankommt, empfiehlt sich der statische Augenblicksgasmesser (Compteur de poche) von Giroud<sup>1)</sup>. Seine Anzeigen beziehen sich nur auf gewöhnliches Destillationsgas; für andere Gase bzw. für Luft müssen sie neu justiert werden. Jedenfalls bietet der Apparat in dauernder Verbindung mit der Gasuhr große Annehmlichkeit.

Wenn die Normalflamme längere Zeit gebrannt hat, ohne ihre Höhe weiter zu ändern (bei der Hefnerlampe ist die Stetigkeit schon nach 10 Minuten erreicht), und wenn auch in der nämlichen Zeit die Gaslampe durch gleichmäßige Erwärmung ihrer Teile, insbesondere auch des Zylinders, ihr photometrisches Gleichgewicht erreicht hat, so kann zur Lichtmessung geschritten werden. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, daß man den Photometerwagen behufs mehrerer Einstellungen abwechselnd von links und rechts nach dem neutralen Punkte führt; aus den Ablesungen ist dann das Mittel zu nehmen.

Will man die Anzeige der Photometerbank durch direkte Messung bestätigen, so sind die Entfernungen der beiden Lichtquellen bis zum Photometerschirm mittels des Maßstabes auszumessen und die Längen zu quadrieren; die Lichtstärken verhalten sich dann (nach S. 123) wie die Quadrate der zugehörigen Entfernungen<sup>2)</sup>.

### e) Leuchtkraft von Gasglühlicht<sup>3)</sup>.

Wegen der erheblichen Lichtstärken (bis 100 HK) bedarf es entweder einer besonders langen Photometerbank (von Jul. Pintsch, Berlin-Fürstenwalde), oder man bedient sich besser einer Zwischenlichtquelle, deren absolute Leuchtkraft gegenüber der Amylacetatlampe durch einen Vorversuch festzustellen ist. Als Vergleichslicht dient die Flamme eines genau regulierten Liliputglühbrenners oder eine kleine elektrische Glühlampe, die von einer Akkumulatorenbatterie unter Regulierung des Stromes durch einen Vorschaltwiderstand gespeist wird. — Eine besondere Photometerbank für gewöhnliches und intensives Gasglühlicht nach Carpenter und Helps ist beschrieben im Journ. f. Gasbel. 46, 1031; 1903.

Über den Farbunterschied des Auerlichts gegenüber den Vergleichslichtquellen und die hierdurch verursachten Schwierigkeiten beim Photometrieren vgl. unter „Flimmerphotometer“, S. 126.

Besonders beim Photometrieren von Glühkörpern ist zu beachten, daß die Größe der Lichtstrahlung nach verschiedenen Richtungen selbst in ein und derselben wagerechten Ebene verschieden ist. Es erwächst hieraus die Notwendigkeit, den Brenner um seine Vertikalachse zu drehen,

<sup>1)</sup> Vgl. die Abb. S. 137. Bezugsquellen s. Journ. f. Gasbel. 46, 200, 260, 280; 1903. — Der auf gleicher Grundlage beruhende Rotamesser (Journ. f. Gasbel. 53, 351; 1910) verdient nach einer Prüfung durch Pfeiffer keinen Vorzug.

<sup>2)</sup> Vgl. auch „Vorschriften für das Photometrieren von Leuchtgas; zusammengestellt von der Lichtmeß-Kommission des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern“.

<sup>3)</sup> Vgl. auch Abschnitt G, b, S. 136.

um so die Leuchtkraft von verschiedenen (etwa 4) Seiten zu bestimmen und ein Mittel ziehen zu können. Eine praktische Vorrichtung zu diesem Zweck hat Krüß angegeben (Journ. f. Gasbel. 44, 698; 1901).

Der Gasverbrauch bei gewöhnlichen Glühlichtbrennern soll 110 bis 130 l betragen, der Druck 35 bis 40 mm. (Vgl. Vorschriften der Lichtmeß-Kommission, Fußnote 1.) — Wenn die Leuchtwirkung von Glühkörpern festgestellt werden soll, so ist darauf zu achten, daß stets derselbe Brenner in Benutzung kommt, auf den die Glühkörper aufgehängt werden.

Umgekehrt wird man sich zum Vergleich der Leistung von Brennerkonstruktionen stets desselben Glühstrumpfes zu bedienen haben, der sich mit einiger Vorsicht wiederholt umhängen läßt<sup>1)</sup>.

### f) Leuchtkraft von Starklicht und Preßgaslicht.

Auch für die Messung von Starklicht empfiehlt sich die Anwendung von Zwischenlichtquellen, nach Abschnitt e, S. 129. Sehr einfach gestaltet sie sich nach Krüß (Journ. f. Gasbel. 49, 109; 1906) bei Helligkeiten bis zu 2000 HK und darüber mittels der gewöhnlichen Photometerbank und selbst unter Benutzung der Hefnerlampe, wenn man die zu messende Lichtquelle in einer Entfernung von 10 bis 15 m aufstellt, also außerhalb des eigentlichen Photometerraums, so daß das Licht nur durch eine Öffnung in der Wand auf den Photometerschirm fällt.

Auch läßt sich das gewöhnliche Photometer mit dem Schirm nach Lummer-Brodhun verwenden, wenn man Rauchgläser von bekannten Absorptionskonstanten einschaltet. Krüß verwendet deren drei, von denen jedes genau 0,2 des auffallenden Lichts hindurchläßt, so daß also die abgelesenen Photometerangaben mit 5, bzw. 25 oder 125 zu multiplizieren sind, um die wahre Leuchtkraft zu erfahren.

Über andere Mittel der Lichtschwächung zur Messung starker Lichtquellen vgl. Krüß, l. c.

### g) Messung unter verschiedenem Winkel.

Bei den gewöhnlichen Gasbeleuchtungskörpern wird in der Regel nur die in wagrechter Ebene wirkende Lichtstärke gemessen, die auch in unserer Bearbeitung vorerst nur gemeint war. Unter manchen Umständen, so bei Starklicht auf Hochmasten und insbesondere bei Hängeglühlicht, wo das Licht hauptsächlich nach unten wirkt, tritt das Bedürfnis hervor, die Lichtstärke unter verschiedenen Winkeln zur Wagrechten zu messen.

Ein Winkelphotometer nach Drehschmidt wird durch Fig. 47 dargestellt. Die drehbare Achse *A* trägt am einen Ende den Teilkreis *K* mit Winkelteilung, am anderen Ende den um 45° geneigten Silberspiegel *S*. An der nämlichen Achse sitzt ein Parallelogramm aus den

<sup>1)</sup> Verf. stellte zwischen zwei gebräuchlichen Brennersorten unter Benutzung des nämlichen Strumpfes und bei gleichem Gasverbrauch (120 l) die folgenden Unterschiede fest: Brenner A: 108,5 HK; Brenner B: 83,0 HK.

Armen  $p$  mit der zu prüfenden Gaslampe  $L$ . Diese kann mit dem Spiegel um die gemeinschaftliche Achse gedreht werden, wobei die Lampe infolge der Parallelführung stets aufrecht und in gleicher Entfernung

vom Spiegel bleibt. Die Wirkung ist die nämliche, wie wenn der Spiegel um die Lampe herumgeführt würde, wobei er das unter den verschiedenen Winkeln aufgefangene Licht in der optischen Achse des Photometers auf den Schirm wirft<sup>1)</sup>.

Die Größe der gesamten Lichtausstrahlung wird durch die Polarkurve dargestellt wie folgt. Man bestimmt die Leuchtkraft des Versuchskörpers unter verschiedenem Winkel, beispielsweise von  $10^\circ$  zu  $10^\circ$  fortschreitend, in einer senkrecht durch den Lichtpunkt gelegten Ebene. Nun konstruiert man einen Kreis mit 36 Radien, die also Winkel von je  $10^\circ$  einschließen. Auf diesen Radien trägt man vom Kreismittelpunkt aus die für jeden Winkel bestimmte Leuchtkraft nach  $HK$  in beliebigem Maßstab, z. B. nach Millimeter, auf und verbindet die so gewonnenen Schnittpunkte zur Polarkurve, welche die räumliche Lichtverteilung zur Anschauung bringt.

Über die Berechnung der mittleren räumlichen (sphärischen) und der mittleren halbräumlichen Lichtstärke aus der Polarkurve auf planimetrischem Weg vgl. Liebenthal, Praktische Photometrie 1907, 283; auch Gerhardt, Journ. f. Gasbel. 61, 361; 1918.

#### h) Beleuchtungsstärke.

Während die Lichtstärke das Maß des von einer Lichtquelle ausgestrahlten Lichtes in Kerzenstärken darstellt, gelangt die Wirkung des auf die beleuchtete



Fig. 47. Winkelphotometer.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 51, 543; 1908, insbesondere ebenda 38, 514; 1895; 39, 765; 1896; 41, 253, 255; 1898; 50, 1017; 1907; 44, 650; 1901; ferner: Liebenthal, Praktische Photometrie, 1907; ferner: Bertelsmann, Die Betriebsführung von Gaswerken, 1910 251; ferner: Pfeiffer, in Muspratts Ergänzungswerk 1921 155.

Fläche auftreffenden Lichtes, also die Flächenhelligkeit, auf die es in der Beleuchtungstechnik letzten Endes ankommt, als die Beleuchtungsstärke zum Ausdruck. Als Einheit für dieses Maß dient die Lichtwirkung z. B. einer Hefnerkerze im Abstand von 1 m auf einer zur Strahlungsrichtung senkrechten (normalen) weißen Ebene; sie wird als 1 Lux, weniger gut auch als Meterkerze bezeichnet. In der Regel kommt jedoch nicht diese Normalbeleuchtung in Frage, sondern entweder die einer wagrechten Ebene, z. B. einer Straße, oder die einer senkrechten Häuserwand. Bloch (Grundzüge der Beleuchtungstechnik, S. 35) hat gezeigt, wie man die Beleuchtungsstärke eines jeden Punktes berechnen kann, wenn man die Lichtstärken des Beleuchtungskörpers unter verschiedenen Winkeln, also die Polarkurve (nach g), kennt.

Zur unmittelbaren Messung der Beleuchtungsstärke auf Straßen, Plätzen und Innenräumen, gleichgültig unter welchem Winkel,

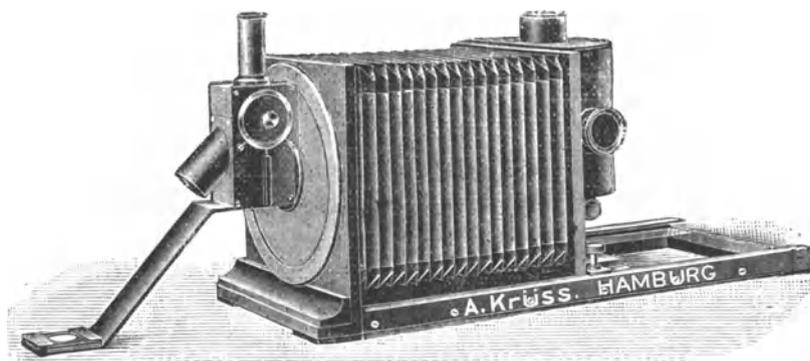


Fig. 48. Straßenphotometer.

dienen besondere kurzgebaute Photometer, die nicht das unmittelbar ausgestrahlte Licht, sondern das von einer weißen, matten Scheibe zurückgeworfene Licht an der Stelle messen, deren Beleuchtungsstärke zu ermitteln ist. Bekannt ist das Webersche Photometer (Journ. f. Gasbel. 41, 193; 1898). Wesentliche Verbesserungen hat das Straßenphotometer von Krüss (ebenda 45, 738; 1902) Fig. 48, aufzuweisen, mit geradesichtigem Photometerkopf nach Lummer - Brodhun (vgl. S. 126), dessen Strahlengang aus Fig. 49 zu erkennen ist. Die an einem Balg ausziehbare Kammer umschließt eine Hefnerlampe bei *H*, die durch eine Scheibe beobachtet und von außen geregelt werden kann. Ihr Abstand von dem Gipsschirm *J* kann auf der einen Leitschiene in Millimetern abgelesen werden, während die andere Schiene unmittelbare Ablesung der Beleuchtungsstärke in Lux (Meterkerzen) gestattet, nach Angabe eines Zeigers. — Dem von der Vergleichslichtquelle beleuchteten Schirm *J* entspricht ein gleicher Schirm *F* außerhalb des Photometerkopfes. Seine Beleuchtungsstärke wird an Stelle derjenigen der zu prüfenden Fläche gemessen; der Apparat ist daher so aufzustellen, daß sich der Schirm *F* an der zu prüfenden Stelle befindet. Das Licht

dieses Schirmes gelangt durch das Blendrohr  $R$  und die Schutzscheibe  $G$  in das Lummer-Brodhunsche Prismenpaar  $L$ , an dessen Hypotenusenflächen  $ab$  ein Ringstück total reflektiert wird. Dieses ringförmige Spiegelbild wird durch das Reflexionsprisma  $P$  und das Okular  $O$  geradlinig dem Auge des Beobachters bei  $d$  zugelenkt. Gleichzeitig erblickt das Auge die von der Vergleichslichtquelle in der Richtung von  $H$  beleuchtete Fläche  $J$ , indem deren Licht durch den Spiegel  $S$  geradlinig durch die kreisförmige Berührungsfläche des Prismenpaares hindurchgeworfen wird. Zur Messung der Beleuchtungsstärke wird die Hefnerlampe in solcher Entfernung vom Schirm  $J$  eingestellt, daß dessen Helligkeit der von  $F$  gleich ist, daß also die im Prismenpaar sichtbare Kreisscheibe und der sie umgebende Ring gleich hell erscheinen.

Der Meßbereich wird durch die Ausziehbarkeit des Apparates auf 100 Lux begrenzt. Um größere Beleuchtungsstärken messen zu können,

ist in dem Photometerkopf eine Rauchglasscheibe eingesetzt, die genau  $\frac{1}{10}$  des auffallenden Lichtes hindurchläßt. Sie kann mittels des am Photometerkopf sichtbaren Handrades (Fig. 48) in einem Kreisbogen um das Doppelprisma gedreht werden. In der Stellung 10 (Fig. 49) wird das Licht der zu messenden Fläche auf  $\frac{1}{10}$  verringert, die Angaben der Messung sind mithin zu verzehnfachen und der Meßbereich des Apparates ist damit auf 1000 Lux erweitert. In der Stellung 1,0 ist die Rauchglasscheibe ausgeschaltet, und man erhält unmittelbar die Ablesungen bis zu 100 Lux. Schließlich kann auch in Stellung 0,1 der Lichtstrahl der Vergleichslichtquelle auf  $\frac{1}{10}$  geschwächt werden; dann sind die Ablesungen mit 0,1 zu multiplizieren und der Meßbereich geht nur bis 10 Lux.

Bei Messungen von Beleuchtungsstärken wird in der Regel 1 m über Bodenhöhe gemessen, wonach ein Stativ des Apparates einzustellen ist. —

Man kann mit dem Krüsschen Straßenphotometer auch Bestimmungen der Lichtstärken unter beliebigem Einfallswinkel an Lampenkörpern, z. B. auf der Straße, vornehmen, wofür es jedoch der Messung des Abstandes der beleuchteten Fläche  $F$  von der Lichtquelle bedarf. Andererseits ist der Abstand der Hefnerlampe von der Fläche  $J$  in Millimetern zu ermitteln an der Teilung der einen Leitschiene  $T''$ . Die Lichtstärke ergibt sich dann nach dem Entfernungsgesetz (S. 123). — Die Winkelmessung wird dadurch ermöglicht, daß der Photometer-

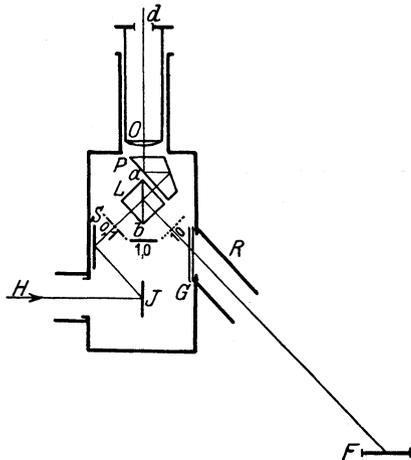


Fig. 49. Strahlengang des Straßenphotometers.

kopf samt dem Beleuchtungsschirm um seine wagrechte Achse gedreht werden kann. Die Winkelöffnung gegen die Normale, also der Einfallswinkel, ist an dem an der Stirnseite des Photometers sichtbaren Teilkreis abzulesen.

Ein Universalphotometer, das auch die Lichtfarbe zu messen gestattet, beschreibt Bloch (Journ. f. Gasbel. 62, 355; 1919).

## G. Gasglühlicht (Glühstrümpfe).

### a) Thoriumnitrat.

Bei der Herstellung von Glühstrümpfen, die von O. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 46, 465; 1903) erstmalig im Selbstbetrieb einer Gasanstalt aufgenommen wurde, empfiehlt sich die Überprüfung des angelieferten, sehr teuren Thoriumnitrats nach folgenden Gesichtspunkten. Da dem Handelspräparat ungefähr die Formel  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{aq}$  entspricht, so sind 47,86% Thoriumoxyd ( $\text{ThO}_2$ ) zu erwarten. In der Tat fand Pfeiffer diesen Gehalt in allen Proben erreicht und meist überschritten, so daß man mit diesem Mindestwert rechnen kann. Schwefelsäure in Mengen von etwa 2% erhöht nach Böhm (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 1203; 1911) das Blähvermögen des Nitrates ganz wesentlich; sie darf aber nur bei Herstellung von Glühstrümpfen mit Baumwolle oder Ramie zugegen sein, muß jedoch fehlen bei Kunstseidestrümpfen. Eisen darf höchstens in Spuren vorhanden sein; diese schaden aber nichts, da sie sich beim Brennen des Strumpfes verflüchtigen. Chlorjon soll fehlen, da es als Indikator für die höchst schädlichen Alkalien gelten kann. Auch Aluminium, Yttererde und Cer dürfen nicht zugegen sein; letzteres darum nicht, weil es die Bemessung des erforderlichen Zusatzes im „Auergemisch“ erschwert. — Zur Vorbereitung einer Probe für die Untersuchung nach den vorstehenden Gesichtspunkten werden 70 g des Thoriumnitrats in Wasser aufgelöst und nach Filtration zu 200 ccm aufgefüllt. Davon dienen im allgemeinen je 10 ccm = 3,5 g Nitrat zur Einzeluntersuchung.

**Thoriumoxyd.** 10 ccm der Lösung werden zu 100 ccm verdünnt, davon 10 ccm = 0,35 g Nitrat im Platintiegel eingedampft und sodann erst auf einer Asbestscheibe langsam, dann über direktem Feuer ausgeglüht. Bei dieser Behandlung wird das starke Blähen des Oxyds vermieden zugunsten des leichteren Ausglühens; der Rückstand wird als  $\text{ThO}_2$  gewogen. — Zur gesonderten Bestimmung neben anderen seltenen Erden fallen Smith und James (Journ. Amer. Chem. Soc. 1912, 281) aus heißer Auflösung das Thorium durch überschüssige Sebacin säurelösung quantitativ aus. Der mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wird geglüht und als reines  $\text{ThO}_2$  gewogen.

**Schwefelsäure.** 20 ccm Lösung werden mit Wasser verdünnt, das Thorium mit Salmiakgeist ausgefällt, das Ganze zu 300 ccm aufgefüllt. Nach wiederholtem Umschütteln während eines Tages filtriert man ohne Waschung und fällt aus 150 ccm (= 3,5 g Nitrat) nach Auskochen

des Ammoniaks und schwachem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Baryumchlorid aus<sup>1)</sup>.

**Chlorjon.** Prüfung erfolgt mit  $\frac{1}{10}$  n-Silbernitratlösung.

**Eisen.** Zur colorimetrischen Bestimmung verdünnt man 10 ccm Lösung in einem Zylinder von 100 ccm Nutzinhalt, fügt 2 ccm Salzsäure, 2 ccm Rhodankaliumlösung (1 : 10) und Wasser bis zur Marke hinzu. Zum Vergleich der entstandenen Rhodaneisenfärbung füllt man einen zweiten Colorimeterzylinder mit den gleichen Reagensmengen und gibt unter Umschütteln 1 ccm einer Eisenlösung mit 0,1 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hinzu. Man stellt durch Abgießen der stärker gefärbten Flüssigkeit auf Farbgleichheit ein. — Angenommen, die Flüssigkeitssäule im Vergleichszylinder sei (bis zur Marke) 18 cm hoch gewesen, und man habe bis auf 7,5 ccm abgießen müssen, um den nämlichen Farbton zu erhalten wie in der zu prüfenden Flüssigkeit. Dann enthält diese  $0,1 \frac{7,5}{18}$  = 0,0417 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in 3,5 g Probe, oder in 100 g Thoriumnitrat 1,19 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Cer.** Die in einem Colorimeterrohr mit Wasser verdünnte und mit  $\frac{1}{2}$  ccm reinem, starken Wasserstoffsperoxyd (Perhydrol) versetzte Lösung läßt auf Zusatz von Ammoniak alles Thorium fallen. Dabei wird die kleinste Spur Cer (als Dioxyd,  $\text{CeO}_2$ ) durch orangerote Färbung angezeigt.

In sehr stark verdünnter Lösung, mit nur 0,04 g Thoriumnitrat, kann man den Cergehalt colorimetrisch bestimmen nach vorhergehendem Zusatz von Citronensäure, die den Niederschlag der Erden verhindert und die Gelbfärbung klar in die Erscheinung rückt. (Näheres s. Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 300; 1902.)

**Didym, Lanthan** sind in Alkalicarbonaten unlöslich, während Cer etwas, Yttrium und Zirkon schwer, Thorium leicht löslich sind. Hat man daher die Abwesenheit von Cer nachgewiesen, so prüft man durch Vermischen von 10 ccm Lösung mit 40 ccm konz. Sodalösung auf Didym und Lanthan. Die anfangs ausgefallten Carbonate der anderen Erden müssen sich nach einiger Zeit wieder vollkommen auflösen.

**Yttrium, Zirkon.** Ein mit der Lösung getränkter und ordnungsgemäß abgebrannter Glühstrumpf aus reinem Wollgewebe darf auf einem gewöhnlichen Auerbrenner, ohne Zylinder, nur rein himmelblau und schwach leuchtend brennen. Weißeres und helleres Licht weist auf Cer, rötliches oder gelbliches auf die übrigen begleitenden Leuchterden. Sofern ihre Abwesenheit nicht anderweitig nachgewiesen, ist auf Yttrium und Zirkon zu schließen<sup>2)</sup>.

**Alkalien** zeigen sich bei mehrstündigem Brennen des vorerwähnten Probestrumpfes durch sog. Taillenbildung sicher an.

<sup>1)</sup> Ohne vorherige Abscheidung des Thoriums erhält man schwankende und meist zu hohe Werte für Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> R. Böhm, Die Fabrikation der Glühkörper, 1910, 28, bezeichnet das Licht des reinen Thoriumstrumpfes merkwürdigerweise als „ganz charakteristisch rötlich“. Das kann nach O. Pfeiffer's Beobachtung nur bei zu schwacher Tränkung des Strumpfes oder bei zu starkem Gasdruck der Fall sein.

### b) Fertige Glühkörper.

Die Güte des Glühstrumpfes hängt ab von Stoff und Webart des Rohstrumpfes (Wolle, Ramie, Nitrocellulose) sowie von Reinheit und Zusammensetzung des Aergemisches (Thor und Cer). Eine chemische Untersuchung der Gewebe erweist sich von geringem Wert, weil die Eigenschaften beim Brennen schon durch äußerst geringe Verunreinigungen in ganz erheblichem Grade beeinflußt werden. (Vgl. unter a.)

Unter Umständen kann es erwünscht sein, die Gesamtmenge der Leuchterden (Thor + Cer) zu erfahren. Unabgebrannte Strümpfe (1 oder 2 Stück) werden mit heißem Wasser ausgelaugt, der Auszug filtriert, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wird im Platintiegel geglüht, das Oxyd gewogen.

Abgebrannte (transportable) Strümpfe müssen erst mit der dreifachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure im Sandbad aufgeschlossen werden. Der äußerlich nicht veränderte Brei wird in die 20fache Menge Wasser gegossen, woselbst sich die Sulfate in der Kälte nach 1tägigem Stehen auflösen. Die weitere Behandlung erfolgt nach Abstumpfen des großen Säureüberschusses mit Ammoniak, wie zuvor beschrieben.

Für die praktische Prüfung von Glühstrümpfen kommen hauptsächlich die folgenden Eigenschaften in Frage.

**Leuchtkraft.** Näheres über die Leuchtkraftbestimmung von Glühkörpern s. S. 129.

Die Formbeständigkeit (Schwinden beim Brennen) hängt in erheblichem Grade ab a) von der Art des Gewebes; b) vom Alkaligehalt (s. oben); c) von der Gesamtmenge der Leuchterden (mit deren Menge wächst die Beständigkeit); d) von der Härtung des Strumpfes mit Preßgas. — Die Formbeständigkeit beeinflußt ihrerseits wieder die Leuchtkraft. Durch das Schwinden der feinfasrigen Oxydfäden sowohl wie auch durch die grobsinnige Formveränderung des Strumpfes (sog. Tailenbildung) nimmt die Leuchtkraft ab.

Zur Erkennung der Formbeständigkeit dient der Dauerversuch, der mit Lichtmessung verbunden werden kann. Aber auch ohne solche zeigt ein Glühstrumpf schon meist nach 1- bis 5stündigem Brennen alle seine Eigenschaften nach der Richtung der Formbeständigkeit. Der Versuch macht nur nötig, den erforderlichen Gasverbrauch (etwa 115 l in der Stunde) einzuhalten, wozu sich der in Fig. 50 in Verbindung mit dem Brenner abgebildete Augenblicksgasmesser (vgl. S. 129) vorzüglich eignet.

Auch die Festigkeit gegen mechanische Einflüsse wird in hohem Grade beeinflußt durch Stoff und Webart des Rohgewebes sowie durch Stärke der Tränkung. — Einen Apparat<sup>1)</sup> zur Prüfung der Festigkeit abgebrannter Glühkörper mittels Rüttelbewegung hat Drehschmidt angegeben. Nach einem von Vautier eingeschlagenen Weg

<sup>1)</sup> Bezugsquelle: Magnus Saß, Berlin N, Brunnenstraße 33.

wird die Festigkeit nach Maßgabe des Luftdruckes bestimmt, den der Glühkörper unter der Spannung eines allmählich aufgeblasenen Gummisäckchens aushält, über welches er gestülpt wurde (Journ. f. Gasbel. 47, 365; 1904).

### c) Glühkörperasche.

Da die verbrauchten Glühkörper im wesentlichen aus reinem Auergemisch bestehen, ist deren Verarbeitung zur Wiedergewinnung der Leuchterden durch besondere chemische Fabriken allgemein, und die gesammelte Glühkörperasche besitzt einen hohen Handelswert. Die Verkaufsbedingungen richten sich nach dem Gehalt an feingesiebter Asche und nach dem Oxydgehalt der letzteren.

Siebprobe. 50 g der Glühkörperasche werden durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite getrieben. Man erhält beispielsweise 91,50% gesiebte Asche.

Leuchterden. Man verfährt zur Bestimmung der Säure von Thor + Cer wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, was nach Böhm (Fabrikation der Glühkörper, S. 27) für praktische Fälle meist genügt, da nur diese beiden Erden gefällt werden. — Will man Thoriumoxyd besonders bestimmen, so werden 5 g gesiebte Asche mit 20 g Schwefelsäure aufgeschlossen, das Gut zu 1 l verdünnt. Hiervon werden 50 ccm = 0,25 g Probe mit Ammoniak neutralisiert und mit Ammoniumoxalat versetzt zur Ausscheidung der Hauptmenge des Cers. Das Filtrat wird eingedampft, zweimal mit rauchender Salpetersäure nachgedampft, in Wasser gelöst und schwach salzsauer gemacht. Dann wird mit Wasserstoffsperoxyd das Thor gefällt, der Niederschlag filtriert und gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Jodkalium versetzt, zur Zerstörung des Superoxyds. Frei gewordenes Jod wird weggekocht, das Thor mit Ammoniak gefällt usf., als Thoroxyd gewogen. Es wurden beispielsweise in Asche 92,54% Thoroxyd gefunden.

## H. Gasreinigung.

### I. Frische Gasreinigungsmasse.

Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs aus dem Rohgas, dessen Gehalt etwa 1% beträgt, dient als sog. Reinigungsmasse natürliches oder künstliches Eisenoxydhydrat, gelegentlich auch Braunsteinabgänge. Die Masse wird nicht selten mit Sägemehl vermengt, um in den Reinigerkästen dem Gas keinen zu großen Widerstand entgegenzusetzen. Durch Auslüften der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Masse in Gegenwart von Wasser bildet sich Oxydhydrat unter Abscheidung von Schwefel zurück, und



Fig. 50. Auerbrenner mit Augenblicksgasmesser.

es hängt nun der Wert einer Masse für den Reinigungsbetrieb davon ab, wie oft sie wiederbelebt werden kann, und wieviel Schwefel im ganzen sie aufzunehmen vermag, bevor sie praktisch unbrauchbar wird. Der Eisenoxydgehalt einer Masse ist keineswegs ausschlaggebend in dieser Frage; einmal, weil nur hydratisiertes Oxyd die gewünschte Wirkung hat, dessen Menge sich analytisch nicht einmal feststellen läßt, wenn organische Substanz zugegen ist, wie gewöhnlich; sodann, weil die physikalische Beschaffenheit der Masse — deren Lockerungsgrad — von bedeutendem Einfluß auf die Absorptionsfähigkeit ist. Endlich ist die Reaktion von Belang. Saure Massen, wie gewisse Rasenerze, beginnen erst dann „anzugreifen“, wenn sie durch Ammoniak aus dem Rohgas alkalisch geworden sind. In gewissen Fällen bietet jedoch die chemische Analyse schätzbare Anhaltspunkte über den zu prüfenden Wert von Reinigungsmasse; so z. B., wenn es sich um den Vergleich handelt von gleichartigen Massen entweder des nämlichen Fundorts oder der nämlichen Art der künstlichen Herstellung, insbesondere, da die Eisenoxydgehalte innerhalb der sehr weiten Grenzen von 40 bis 80% schwanken können (Bunte, Journ. f. Gasbel. 30, 1064; 1887). Für alle anderen Fälle — und in zuverlässigster Weise auch für diesen einen — läßt sich der Wirkungswert der Masse nur durch besondere, dem praktischen Betrieb möglichst angepaßte Versuche ermitteln, indem man nämlich feststellt, wieviel Schwefelwasserstoff die Probe, wenigstens bei der erstmaligen Sättigung, zu absorbieren vermag. Bei den Laboratoriumsversuchen ist es jedoch nicht angängig, die Massen im ursprünglichen Zustand zu verwenden. Vielmehr empfiehlt sich ihre Zerkleinerung auf 5 mm Maschenweite ohne vorhergehende Trocknung.

### a) Raumgewicht.

Man wiegt die Masse in einem geeigneten Gefäß von bekanntem Inhalt aus.

### b) Feuchtigkeit.

10 g Masse werden bei 110° C zwei Stunden getrocknet.

### c) Schwefelwasserstoffaufnahme.

Zur vergleichsweisen Wertbestimmung verschiedener Massen behandelt man die Proben mit Schwefelwasserstoff oder Rohgas und bestimmt dann den ausgeschiedenen Schwefel, etwa nach mehrmaliger Wiederbelebung.

1. Zur Schwefelung der Masse mit Rohgas setzt Knublauch (Journ. f. Gasbel. 25, 806; 1882) die Proben, darunter jedenfalls eine bekannte, als „Normale“ zu behandelnde Masse, in parallel geschalteten Röhren dem Gasstrom (aus dem Betriebsrohr vor der Reinigung) aus bis zur vollständigen Sättigung (nach 3 bis 4 Tagen) und untersucht dann die Proben auf Feuchtigkeit und Schwefelgehalt, um die Befunde mit denjenigen der Normalmasse vergleichen zu können.

Die Mängel dieser Methode sind ersichtlich. Der Vorzug, daß sie sich dem großen Betrieb anlehnt, wird wieder zunichte durch die wechselnde Beschaffenheit des Rohgases, das insbesondere durch seine Teerausscheidungen, die vor dem Reiniger noch lästig werden, der Schwefelwasserstoffaufnahme bald früher, bald später ein Ende setzt. Daher die Notwendigkeit, eine Vergleichsmasse stets mit zu untersuchen. Bei der starken Verschmierung durch Teer kommt die Masse in der ungünstigsten Weise zur Untersuchung, so daß ihr Wirkungswert bei mehrfacher Wiederbelebung doch nicht zur Anschauung gelangt. Auch ist es ein ungünstiger Umstand, daß die Untersuchung äußerst langwierig und nur in der Gasanstalt möglich ist.

2. Schwefelung der Masse mit reinem Schwefelwasserstoffgas führt rascher zum Ziel und liefert für die vergleichende Bewertung verschiedener Proben einwandsfreiere Zahlen. Drehschmidt

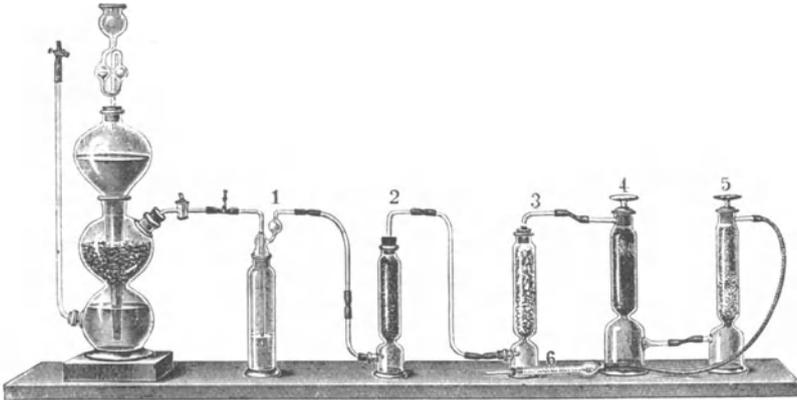


Fig. 51. Schwefelung der Gasreinigungsmasse.

(nach Bertelsmann, Leuchtgas, 1911, 256) entwickelt den Schwefelwasserstoff aus dem Kippschen Apparat, vgl. Fig. 51, mit Waschflasche 1, und befreit ihn zunächst von Sauerstoff, um unerwünschte teilweise Wiederbelebung der Masse während des Versuches zu verhüten, indem er das Gas durch einen mit Eisenoxydhydrat (Reinigungsmasse) beschickten Trockenturm 2 leitet. Diese Reinigungsmasse, die jedoch noch nichts mit der Probe zu tun hat, wird in Schwefeleisen verwandelt, das den Sauerstoff zurückhält und dabei selbst zu Oxydhydrat zurückgebildet wird. Trotzdem empfiehlt es sich, die ganze Apparatur vor dem Versuch mit Leuchtgas auszuspülen, um den Sauerstoff von vornherein möglichst fernzuhalten. Auf seinem weiteren Wege wird der Gasstrom in einem Zylinder 3 mit Chlorcalcium und glasiger Phosphorsäure getrocknet. — Inzwischen wird zur Aufnahme der für die Schwefelung bestimmten Masse ein Paar Muenckescher Gastrockentürme 4 und 5 vorbereitet, die mit ihrem unteren Rohrstützen durch ein kurzes Schlauchstück verbunden sind. Der eine der Zylinder wird mit der abgewogenen Probe beschickt, 40 g Masse, die man durch ein Sieb von 1 mm Maschen-

weite gegeben, in einer Porzellanschale mit 5 g Sägemehl vermengt und mit 15 ccm Wasser angefeuchtet hatte. Was beim Einbringen an der Schale hängen bleibt, wird mit Filtrierpapier zusammengewischt und damit zum übrigen gegeben. Der zweite Zylinder enthält glasige Phosphorsäure. Er dient zum Zurückhalten der Wasserdämpfe, die beim Versuch durch den Gasstrom aus der Masse fortgetragen werden, und die sich bei der Verwandlung des Hydrates in Schwefeleisen bilden. Vor Beginn des Versuches wird die Luft aus dem Zylinderpaar 4 und 5 durch Hindurchleiten von Leuchtgas besonders verdrängt, dann werden die gut eingefetteten Hahnstopfen zgedreht, und das Paar wird auf einer Wage, die auf Belastung von 500 g eingerichtet ist und für 0,1 g noch deutlichen Ausschlag gibt, gewogen. Jetzt erst wird an 3 angeschlossen und der Schwefelwasserstoff in langsamem Strom durch die Masse geleitet, so daß die Blasen des Gasstroms in einer Wassertauchung des den Schluß bildenden Chlorcalciumrohres 6 eben noch gezählt werden können. Wenn die Probe ganz schwarz geworden ist und die Wärmentwicklung nachgelassen hat, bzw. der Zylinder wieder abgekühlt ist, leitet man noch 1 Stunde weiter hindurch und verdrängt dann den Schwefelwasserstoff durch Hindurchleiten von Leuchtgas (von der Trockenvorrichtung ab). Die Hahnstopfen des Zylinderpaares werden jetzt zgedreht, dieses selbst von der Trockenvorrichtung gelöst und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme bezeichnet direkt den aufgenommenen Schwefelwasserstoff.

Wenn man die Schwefelung auf der Wage unter Verfolgung der Gewichtszunahme vornimmt, was man mit Hilfe langer Zu- und Ableitungsschläuche zum Türmeppaar leicht bewerkstelligen kann, so wird man ein Ende der Gewichtszunahme überhaupt nicht finden. Aus dem flachen Verlauf derselben nach der Abkühlung kann jedoch geschlossen werden, daß die Vorschrift von Drehschmidt dennoch gut vergleichbare Werte gibt.

Die Lehr- und Versuchsgasanstalt in Karlsruhe (Zeitschr. f. angew. Chemie 27, 638; 1914) bestimmt die Schwefelaufnahme von 20 g lufttrocken gewogener Massenprobe, die in einem Soxhlet-Extraktionsapparate angefeuchtet und mit Schwefelwasserstoff aus einem Kippischen Apparate behandelt wird, bis die Aufnahme aufhört. Das erkennt man daran, daß beim Abschluß gegen den Kippischen Apparat in dem Ausströmungsröhrchen am Schlusse der Apparatenfolge die Sperrflüssigkeit nicht mehr aufsteigt. Dann wird die Masse mit feuchter Luft ohne Platzveränderung wiederbelebt, bis Beendigung dieses Vorganges wie vorhin angezeigt wird. Darauf wird sie mit trockener Luft getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wie S. 142 beschrieben, zur Bestimmung des aufgenommenen Schwefels.

#### d) Eisenoxyd und -oxydul.

Getrocknete Masse (aus b) wird zur Entnahme einer kleineren Durchschnittsprobe bis auf den letzten Rest durch ein 360-Maschensieb (Angabe der Maschenzahl auf 1 qcm) gegeben. Ein Teil davon wird im Mörser fein gepulvert und dient nun zur weiteren Untersuchung.

2,5 g des Pulvers werden zur Zerstörung organischer Substanz ausgeglüht und sodann in einem Kjeihdahl-Aufschlußkolben mittels Salzsäure gelöst, unter schließlichem Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat. Man dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, löst mit heißer Salzsäure, nimmt mit Wasser auf und filtriert von Kieselsäure und unlöslichen Beimengungen in einen 250-ccm-Kolben, den man bis zur Marke füllt. Hiervon werden 100 ccm, entsprechend 1 g Probe, entnommen und mittels Zinnchlorürlösung titriert, um die Gesamtmenge des Eisens als Eisenoxyd zu erfahren. Näheres über die titrimetrische Bestimmung enthält das Kapitel „Eisen“ Bd. II, S. 132. (Vgl. auch Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. I, S. 288.)

Zur gesonderten Ermittlung des Oxyduls löst man 2,5 g frische Masse mittels Salzsäure, aber diesmal in dem Aufschlußkolben unter Hindurchleiten von Kohlendioxyd, um jede Oxydation auszuschließen. Nach vollständiger Lösung und Abkühlung füllt man bis zur Marke, läßt absitzen und titriert von der geklärten Flüssigkeit 100 ccm mittels Zinnchlorürs wie oben, wobei sich aber das Oxydul nicht beteiligt. Dieses ergibt sich, nach Umrechnung auf trockene Masse, aus dem Unterschied der beiden Bestimmungen, indem man die restliche Eisenoxydmenge mit 0,9 multipliziert.

## II. Gebrauchte Gasreinigungsmasse.

Für den Gasanstaltsbetrieb hat die Untersuchung von gebrauchter Reinigungsmasse den doppelten Zweck, einerseits zu prüfen, wieweit die Masse ausgenutzt wird, und andererseits die Bestandteile festzustellen, die das Material für den Verkauf wertvoll machen. Für den Betrieb kommt hauptsächlich die Menge des Schwefels in Betracht, der bei der Reinigung aufgenommen wurde und der sich bei der Wiederbelebung in Gestalt von freiem Schwefel ausscheidet. Auch beim Verkauf der ausgebrauchten Masse kommt je nach der Preislage dem Schwefelgehalt die erste Bedeutung zu. In anderen Zeiten ist es wieder der Gehalt an Cyan bzw. Ferrocyan oder Berlinerblau, nach dem die verbrauchte Masse gehandelt wird. Von mehr untergeordneter Bedeutung ist die Kenntnis des Gehaltes an Rhodan- und Ammonsalzen, die zunächst als lästige Bestandteile bei der Verarbeitung wirken, so daß sie den Verkaufswert der Masse herabzudrücken vermögen. Große Mengen davon weisen auf schlechte Waschung des Gases hin, die nicht nur Verlust an Ammoniak bedingt, sondern auch ein geringeres Ausbringen an Ferrocyan, indem das Ammoniak im Reiniger zur Rhodanbildung Anlaß gibt. — Eine Bestimmung des Raumgewichtes (nach S. 138) ist unter Umständen erforderlich, wenn man das Gewicht des Lagerbestandes abschätzen will.

### a) Probenahme.

Sofern nur die Betriebsüberwachung beabsichtigt ist, verursacht die Entnahme einer guten Durchschnittsprobe aus der Füllung eines Reinigerkastens keine weiteren Schwierigkeiten, namentlich da es auf

den Feuchtigkeitsgehalt hier nicht ankommt, indem man mit im Exsikkator getrockneten Proben arbeiten kann. Fast unmöglich ist es jedoch, eine einwandfreie Durchschnittsprobe von dem für den Verkauf bestimmten großen Haufen zu gewinnen, nachdem die Reinigerfüllungen von wechselndem Gehalt, namentlich in bezug auf Feuchtigkeit, aufeinander geschüttet sind. Wie leicht einzusehen, führt das oft zu Weiterungen zwischen Käufer und Verkäufer im Hinblick auf den angezeigten Ferrocyangehalt, und beide sollten sich daher stets einigen, ihren Untersuchungen eine von Dritten (Unparteiischen) gezogene Probe zugrunde zu legen. Diese ist als Mischprobe von möglichst zahlreichen Stellen aus dem Innern des Haufens zu entnehmen, am besten mittels eines langgestielten Probelöffels, in einem geräumigen Pulvergas (5 bis 10 l Inhalt) mit Glasstopfen oder Gummikappe einzuschließen und daselbst durch Drehen und Schütteln des Gefäßes tüchtig durchzumischen. Einwandfreie gute Durchschnittsproben erhält man jedoch durch Probenahme während des Verladens nach Bd. I, S. 16 und Bd. II, S. 1069.

### b) Feuchtigkeit.

Um die Masse ohne Wasserverlust bequem pulvern, in kleineren Mengen nochmals mischen und für die Analyse zur Einwage bringen zu können, trocknet man eine größere Probe bis zur Gewichtsgleichheit an der Luft. —

Zu verwerfen ist die von Knublauch (Journ. f. Gasbel. 32, 450; 1889) vorgeschlagene und leider vielfach übliche Trocknung bei 50 bis 60° C, da bei dieser Wärme bereits Cyanverluste eintreten (vgl. auch Feld, Journ. f. Gasbel. 46, 562; 1903).

### c) Schwefel<sup>1)</sup>.

Seine Bestimmung erfolgt durch Ausziehen aus lufttrockenen Massen (s. unter b) mittels Schwefelkohlenstoffs, etwa mit nachfolgender Oxydation zu Schwefelsäure, oder durch Verbrennung.

1. Auszug im Soxhlet-Apparat. 15 g des Pulvers werden in eine Papierpatrone eingepackt und in dem Apparat untergebracht. Man befeuchtet die Patrone sogleich aus einer möglichst nahe gehaltenen Pipette mit Schwefelkohlenstoff, damit das Pulver vermöge der Adhäsion zusammengehalten wird, während es später durch das aus dem Rückflußkühler herabtropfende Lösungsmittel aufgestäubt würde, solange es noch trocken ist. Der Extraktionsapparat wird mittels eines gut schließenden durchbohrten Korkstopfens auf einen 200 ccm fassenden gewogenen Rundkolben aufgestellt, in den man etwa 100 ccm frisch destillierten Schwefelkohlenstoff gegeben hatte. Man destilliert auf dem Wasserbade, die aufsteigenden Dämpfe verdichtet man am besten durch einen aufgesetzten Kugelhühler (nach Soxhlet). 20 Auszüge genügen zur vollkommenen Auslaugung der Masse<sup>2)</sup>. — Aus dem durch Schwefel

<sup>1)</sup> Vgl. auch Bestimmung des „Gasschwefels“, Bd. I, S. 693.

<sup>2)</sup> Es empfiehlt sich, direktes Sonnenlicht vom Apparat fernzuhalten, da unter dessen Einfluß nach O. Pfeiffers Wahrnehmung eine nicht unbedeutende Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs unter Ausscheidung von Schwefel sowie von stark gefärbten, hochsiedenden organischen Stoffen vor sich geht.

und Teer stark gefärbten Kolbeninhalt destilliert man das Lösungsmittel ab und erhitzt sodann bei offenem Kolben auf dem Wasserbade, wobei man die erstarrende Schwefelmasse durch Drehen des Kolbens an dessen Wänden verteilt. Zum Schlusse leitet man durch den erwärmten Kolben einen Luftstrom, um die schweren Schwefelkohlenstoffdämpfe vollständig zu entfernen. Die Gewichtszunahme des Kolbens entspricht der Schwefelmenge in 15 g Masse. Es werden so aus guten Massen etwa 6 g Schwefel gefunden, entsprechend 40%.

Einen besonderen Apparat zur Extraktion des Schwefels aus Reinigungsmasse hat Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 35, 269; 1892) angegeben.

2. Reinigung des Schwefels. In der Regel ist der ausgezogene Schwefel nicht ganz rein, sondern durch teerige Bestandteile aus dem Rohgas verunreinigt. Das oft empfohlene Waschen des Schwefels mit Äther führt nicht zum Ziele. Für genauere Bestimmungen oxydiert man einen Teil des Schwefels und bestimmt die gebildete Schwefelsäure. Man erwärmt etwa  $\frac{1}{2}$  g des fein gepulverten Schwefels auf dem Wasserbade bei aufgelegtem Uhrglas mit rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1,48), die man in kleinen Mengen hinzufügt. Wenn aller Schwefel gelöst ist, was mehrere Stunden Zeit erfordert, so engt man die Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ein und dampft zweimal mit konz. Salzsäure bis auf einige Kubikzentimeter ab, filtriert von Kieselsäure und fällt in der klaren Lösung die Schwefelsäure mittels Bariumchlorid.  $S = \text{BaSO}_4 \cdot 0,1373$  ( $\log = 0 \cdot 13780 - 1$ ).

Man kann auch nach Willen y (Chem. Centralbl. 1897, 1, 334) unmittelbar eine kleine Probe der pulverisierten Masse, 1 bis 2 g, mit Schwefelkohlenstoff extrahieren und den gesamten ausgezogenen und gut getrockneten Schwefel im nämlichen Kölbchen mittels 25 ccm konz. Salzsäure und einigen Kryställchen Kaliumchlorat oxydieren. Nach Verjagen des Chlors und Verdünnen mit Wasser wird die Schwefelsäure ausgefällt und bestimmt.

An Stelle der umständlichen Reinigung durch Oxydation versetzt O. Pfeiffer den ganzen Schwefelkohlenstoffauszug mit etwas Pottasche und 1 g Blutkohle und läßt über Nacht stehen. Das Filtrat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ganz reinen Schwefel.

Nach einem Verfahren von Colman und Yeoman (Engl. Gas Journ. 1919, nach Journ. f. Gasbel. 62, 248; 1919) wird der Schwefelkohlenstoffauszug mit konz. Schwefelsäure behandelt, wodurch die Teerbestandteile verkohlen. Nach Trennen und Auswaschen mit Wasser hinterbleibt der reine Auszug.

3. Verbrennungsmethode. O. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 48, 977; 1905) bestimmt den Schwefel in Reinigungsmasse innerhalb 1 Stunde auf ähnliche Weise durch Verbrennung, wie er dies für Schwefelbestimmung in Kohle (S. 14) angegeben hat.

1 g der Probe (feucht oder lufttrocken), gemischt mit etwa  $\frac{1}{2}$  g Staubzucker zur Erhöhung der Verbrennungswärme, wird in der mit Sauerstoff gefüllten Flasche, in die man 50 ccm n-Lauge gegeben hatte, verbrannt. Nach Absorption der Verbrennungsgase gibt man zum In-

halt der Flasche noch 1 ccm starkes, neutrales Wasserstoffsuperoxyd („Perhydrol“ Merck) zur Oxydation der entstandenen schwefligen Säure und titriert den Laugenüberschuß direkt in der Flasche zurück mit n-Säure und Dimethylamidoazobenzol als Indikator. 1 ccm Laugenverbrauch entspricht 1,6% Schwefel. (Auf Salpetersäure und Salzsäure ist bei dieser Bestimmung, zum Unterschied von Kohlenuntersuchungen, keine Rücksicht zu nehmen.) — Die Beleganalysen sind von befriedigender Übereinstimmung.

Elliot (Journ. of Gasl. 1910, 780) bewirkt die Verbrennung durch elektrische Zündung eines Gemisches von 1 g Probe mit 1 g Kaliumchlorat und Nitrat (3 : 1), unter Zuhilfenahme von Sauerstoff; der Vorteil gegenüber dem vorbeschriebenen Verfahren ist nicht erkennbar. Auch Sommerville (Journ. of Gasl. 1914, 241) schlägt eine Verbrennung im Sauerstoffstrome vor.

#### d) Cyan<sup>1)</sup>.

Von den Verbindungsformen teils bekannter, teils unbekannter Art, in denen das Cyan in der Gasreinigungsmasse auftritt, sind nur diejenigen für den Käufer von Interesse, die sich als Ferrocyan ausziehen lassen zur Verarbeitung auf Ferrocyankalium, Berlinerblau und alle anderen Cyanpräparate. Es handelt sich demgemäß im wesentlichen um unlösliches Ferrocyanisen  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$  und kleine Mengen Cyanammon  $\text{NH}_4\text{CN}$ , die ihrer Gesamtmenge nach zu bestimmen und entweder als freies Cyan, Ferrocyankalium oder meist als Berlinerblau zum Ausdruck zu bringen sind. — In der Regel wird nur Angabe des Blaugehaltes verlangt, bezogen auf Originalmasse, sowie des Feuchtigkeitsgehaltes der letzteren (S. 142). Ist der Cyan- bzw. Blaugehalt in lufttrockener Masse mit  $N\%$  bestimmt, und war der Feuchtigkeitsgehalt der Originalmasse  $F$ , so enthält diese  $\frac{100 - F}{100} \cdot N\%$  von der gesuchten Cyanverbindung.

**1. Methode von Knublauch** (Journ. f. Gasbel. 32, 450; 1889, vgl. Bd. II, S. 1070). Diese ganz zu Unrecht noch sehr verbreitete Bestimmungsart des Cyaneisens lehnt sich an die Verarbeitung der Masse im großen an: Die lufttrockene Probe wird mittels Kalilauge ausgelaugt, aus der Lösung das Ferrocyan mittels Eisenchlorid und Salzsäure behufs der Reinigung als Berlinerblau abgeschieden, das Blau wieder in Lauge gelöst; in dieser Flüssigkeit, die von wertlosen Cyanverbindungen befreit ist, wird das Cyaneisen nach dem Ansäuern mittels Kupfersulfatlösung, die auf Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt empirisch eingestellt ist, titriert. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung  $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 2 \text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{FeCy}_6 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4$ . Das Verschwinden des löslichen Ferrocyanosalzes, das durch Ausbleiben der Blaureaktion bei einer Tüpfel- oder Filtrierprobe gegen Eisenchlorid erkannt wird, bezeichnet das Ende der Titration.

<sup>1)</sup> Über Cyanbestimmung in Reinigungsmasse vgl. auch Bd. II, S. 1069.

Für einheitliche Untersuchung sind folgende Lösungen vorgeschrieben. Kalilauge: 10 Proz.; — Eisenchloridlösung: 60 g  $\text{FeCl}_3$  + 200 ccm  $\text{HCl}$  (konz.) zu 1 l; — Ferrocyankaliumlösung: genau 4 g  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  + 3  $\text{H}_2\text{O}$  in 1 l; — Kupfersulfatlösung: 12 bis 13 g im Liter. Im übrigen verfährt man, unter einigen Abweichungen von der Originalvorschrift, zweckmäßig wie folgt.

Die Ferrocyankaliumlösung bereitet man aus reinstem Präparat, das man leicht erhält durch rasche Krystallisation aus heiß konzentrierter und filtrierter Blutlaugensalzlösung, Absaugen des Krystallmehles mittels der Wasserstrahlpumpe und Trocknen im Exsikkator. Einstellung der Kupfersulfatlösung erfolgt gegen 50 ccm der Ferrocyankaliumlösung, die man in einer Porzellanschale mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 10) versetzt. Man läßt die Kupferlösung aus einer in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilten Bürette einfließen unter beständigem Rühren mit einem Glasröhrchen, das man auch zur bequemen Entnahme von Proben benutzen kann. Sobald man keine weitere Fällung von braunem Ferrocyan Kupfer mehr wahrnimmt, streicht man einen Flüssigkeitsfaden auf Tupfreaktionspapier, das man vorher mit einer bis auf Spuren verdünnten Auflösung von Eisenchlorid getränkt und dann getrocknet hatte. Solange sich dieses Reagenzpapier infolge seiner geringen Eisengehalte an den Wasserrändern der ausgeflossenen Probe noch blau färbt, muß mit der Titration fortgefahren werden. Eine scharfe Endreaktion kann durch diese Tüpfelprobe nicht erwartet werden; sie dient aber zur bequemen Vorprüfung, indem man nach ihrem Versagen mit der Entnahme von Filterproben beginnt. Hierzu dienen Filterchen von etwa 2,5 cm Durchmesser, die man auf ein Probierröhrchen, das einen Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung enthält, aufsetzt. Man bringt eine Probe mit Hilfe des Glasröhrchens auf das Filter, das nach Abgabe einiger klarer Tropfen wieder in die Schale zurückgebracht wird. Die Titration gilt als beendet, wenn die letzte Filterprobe mit einem Tropfen sehr schwacher Eisenchloridlösung nach einer Minute keine Blaufärbung mehr zeigt. Der angewandten Ferrocyankaliumlösung entsprechen ungefähr 13 ccm, allgemein  $n$  ccm Kupfersulfatlösung, und es entspricht genau 1 ccm Kupferlösung =  $\frac{50 \cdot 0,004}{n \text{ ccm CuSO}_4}$

Ferrocyankalium ( $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ).

Zum Auslaugen der Probe zersetzt man 10 g des lufttrockenen Pulvers (vgl. unter b, Feuchtigkeitsbestimmung) in einem 250-ccm-Kolben mittels 50 ccm der Kalilauge und schüttelt nun häufig während einer zweistündigen Extraktionszeit<sup>1)</sup>. Man füllt dann bis zur Marke und gibt noch weitere 5 ccm Wasser hinzu (um dem Volumen der Masse Rechnung zu tragen), schüttelt durch, läßt etwas absetzen und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, die ersten Anteile wiederholt, bis zur vollständigen Klärung.

<sup>1)</sup> Die von Knublauch empfohlene 15stündige Auslaugung bringt nach O. Pfeiffers Beobachtung störende Mengen Schwefel in Lösung; außerdem bedingt sie Cyanverluste (nach Feld, Journ. f. Gasbel. 46, 561ff.; 1903), und schließlich ist sie unnötig lang.

Die Reinigung des Auszuges erfolgt durch Eintragen von 100 ccm des dunklen Filtrats in ein Becherglas, das 50 ccm der heißen Eisenchloridlösung enthält<sup>1)</sup>; dann Abfiltrieren des Blau Niederschlages aus der etwa 80° warmen Flüssigkeit auf einem Faltenfilter, kurzes Waschen mit kochend heißem Wasser, Zurückbringen des Niederschlages samt Filter in das Becherglas, Zersetzen daselbst mit 20 ccm der 10proz. Lauge und tüchtiges Verrühren des Inhaltes zu einem Brei, den man in einen Kolben von 250 ccm Inhalt einspült und bis zur Marke mit Wasser verdünnt. — Da Schwefelwasserstoff, dessen Gegenwart in den Auszügen nicht selten ist, gleichfalls Kupfer fällt, die Titration also zu hoch ausfallen würde, so entfernt man ihn durch Schütteln der Lösung mit etwa 1 kg kohlen saurem Blei. Dieses Schütteln ist gelegentlich etwa 2 Stunden lang fortzusetzen, damit gleichmäßige Verteilung des Auszuges erfolgt. Unterläßt man dies, so geben die ersten und die letzten Anteile des Filtrats bis zu 8% voneinander abweichende Cyangehalte.

Zur Titration des gereinigten Auszuges werden je 50 ccm Filtrat (entsprechend  $10 \cdot \frac{2}{5} \cdot \frac{1}{5} = 0,80$  g Masse) mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 10) angesäuert und mittels des Kupfersulfats genau so titriert wie beim Einstellen auf die Vergleichslösung. Aus mehreren Titrationen ist das Mittel zu nehmen.

Es berechnet sich aus dem Ergebnis der Titration:  $K_4FeCy_6 + 3 H_2O$   
 $= \frac{\text{ccm Verbrauch}}{\text{Kupfertiter}} \cdot 25\%$ . — Zu weiteren Umrechnungen dienen fol-

gende Faktoren: Ferrocyan kalium = 0,678 (log = 0.83 123 — 1) Berlinerblau  $Fe_7(CN)_{18}$  = 0,3695 (log = 0,56 761 — 1) Cyan. Für die Umrechnung auf Originalsubstanz ist S. 144 die Formel geben.

Die Vorschläge von Schwartz (Chem.-Ztg. 26, 874; 1902), sowie von Poppell (Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 225; 1901) zur Abkürzung der Knublauchschen Methode mit Hilfe warmer Extraktion der Masse können als Verbesserungen nicht bezeichnet werden, weil durch die eingeschlagenen Maßnahmen Cyan in erhöhtem Grade durch Rhodanbildung verlorenggeht. (Vgl. Feld, Journ. f. Gasbel. 46, 664; 1903.)

Wie Feld (s. folgenden Abschnitt) nachgewiesen hat, erhält man nach dem Verfahren von Knublauch erheblich unter dem wahren Cyangehalt zurückbleibende Werte. Die Ursache fand O. Pfeiffer darin, daß durch die Blaufällung ein Teil des Ferrocyan in weniger Kupfer verbrauchende Cyanverbindungen übergeführt wird. Auch die kaum zu umgehende Bleibehandlung des Auszuges veranlaßt einen kleinen Cyanverlust. Das Verfahren ist auch anderweitig wiederholt als ungenau bezeichnet worden (vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 27, 1, 533; 1914). Trotzdem gilt die Methode noch heute als die anerkannte für Handels- und Schiedsanalysen; da Besseres an ihre Stelle zu setzen ist, so muß ihre Ausscheidung angestrebt werden.

**2. Methode von Feld** (Journ. f. Gasbel. 46, 561; 1903, s. a. Bd. II, S. 1073). Diese gründet sich auf die Zersetzung der Eisencyanverbindungen durch

<sup>1)</sup> Die vorgeschriebene Menge von 25 ccm genügt nicht immer.

lösliche Quecksilbersalze und folgende Destillation des Quecksilbercyanids durch Säure. Die übergende Blausäure wird in Kalilauge aufgefangen und zur Bestimmung mit Silbernitratlösung titriert. — Als besonders geeignet für die Aufschließung der Probe, die man erst mit Eisenoxydulsalz und Kalilauge versetzt hat (zur Überführung freien Cyanalkalis in Ferrocyanalkalium), hat sich das Flüssigkeitsgemisch von  $\text{HgCl}_2$  mit 3 bis 4 Mol.  $\text{MgCl}_2$  erwiesen, aus dem Ätzalkalien kein Quecksilberoxyd ausfallen. Andererseits wird alles freie Alkali unter Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd in Chlorid übergeführt:  $2 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 6 \text{KOH} + 3 \text{MgCl}_2 = 2 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 + 6 \text{KCl}$  (l. c. S. 565). Kocht man diese Lösung, die noch unzersetztes Magnesiumchlorid enthält, mit überschüssigem Quecksilberchlorid, so entsteht Quecksilbercyanid:  $2 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 8 \text{HgCl}_2 + 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 = 6 \text{HgCy}_2 + 2 \text{HgCl} + 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{MgCl}_2 + 8 \text{KCl}$ .

Die weitere Begründung des sorgfältig ausgearbeiteten Verfahrens ist in der Urschrift nachzulesen. In freier Bearbeitung, gestützt auf eigene Versuche, gestaltet sich die Bestimmung des gesamten, als Ferrocyan gewinnbaren Cyans wie folgt.

Für etwa 50 Untersuchungen ausreichend bereitet man die Reagentmengen annähernd nach Maßgabe der Verbindungsgewichte bzw. deren Vielfachen: a) n- $\text{FeSO}_4$  (28 g gelöst, verdünnt zu 100 ccm). — b) 8 n- $\text{NaOH}$  (96 g zu 300 ccm). — c) 3 n- $\text{MgCl}_2$  ( $612 \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{aq}$  zu 2 l). — d)  $\frac{1}{10}$  n- $\text{HgCl}_2$  (68 g zu 5 l). — e) 4 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (220 ccm zu 2 l). — f) 2 n- $\text{NaOH}$  (80 g zu 1 l). — g)  $\frac{1}{4}$  n-KJ (12,5 g zu 300 ccm). — h)  $\frac{1}{10}$  n- $\text{AgNO}_3$  genau (16,989 g  $\text{AgNO}_3$ , geschmolzen, zu 1 l; Titerprüfung [nach Mohr] gegen mit Soda neutralisierte  $\frac{n}{10}$ - $\text{HCl}$ , jedoch nicht unbedingt erforderlich).

Je nach dem Cyangehalt der Masse werden 0,5 bis 2 g (an der Luft getrocknet oder besser feucht, im Originalzustand) mit 1 ccm n- $\text{FeSO}_4$  und mit 5 ccm 8 n- $\text{NaOH}$  in einer glasierten Porzellanschale mit glasiertem Pistill 5 Minuten lang zerrieben, dann mit etwa 10 ccm 3 n- $\text{MgCl}_2$ -Lösung vermischt und mit heißem Wasser in einen 700 ccm fassenden runden Schottschen Kolben gespült. Man setzt weitere 20 ccm 3 n- $\text{MgCl}_2$ -Lösung hinzu und soviel Wasser, daß die Gesamtmenge schließlich 150 bis 200 ccm beträgt. Man kocht 5 Minuten, fügt 100 ccm heiße  $\frac{1}{10}$  n- $\text{HgCl}_2$ -Lösung hinzu und kocht weiter 5 bis 10 Minuten.

Zum Entbinden und Auffangen der Blausäure dient eine von Witzeck (Journ. f. Gasbel. 47, 545; 1904) angegebene, Fig. 52 veranschaulichte vereinfachte Destillationsvorrichtung. Der vorerwähnte Rundkolben mit dem Reaktionsinhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen. Dieser nimmt einerseits einen kleinen Tropftrichter zum Einführen der Säure, andererseits einen Tropfenfänger auf, an den sich weiterhin ein Liebig'scher Kühler anschließt. Der vorgelegte Erlenmeyer-Kolben mit Dreikugelrohr wird mit 10 bis 15 ccm 2 n-Natronlauge beschickt. — Es versteht sich von selbst, daß in Rücksicht auf die Giftigkeit der Blausäure alle Verbindungen dicht sind. Insbesondere soll nur neuer starker Paragummischlauch verwendet werden.

Wenn der Destillationsapparat in Bereitschaft steht, so läßt man aus dem Tropftrichter zum noch heißen Inhalt des Rundkolbens 30 ccm 4 n-Schwefelsäure hinzufließen und destilliert 20 Minuten. — Über die Verhütung des Stoßens vgl. S. 151, Absatz 2.

Die Titration des in den Vorlagen absorbierten Cyanwasserstoffs erfolgt nach Zusatz von 5 ccm  $\frac{1}{4}$ -KJ mit  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung unmittelbar in dem alkalischen Destillat<sup>1)</sup>. Sobald ein Tropfen einfallender Silberlösung nicht mehr gelöst wird, sondern als Trübe hinterbleibt, gilt die Reaktion als beendet. Die Jodidlösung erleichtert die Erkennung des Endpunktes.

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung entspricht 0,014079 (log = 0,14857 — 2) g K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub> · 3 H<sub>2</sub>O = 0,009547 (log = 0,97987 — 3) g Fe<sub>7</sub>(CN)<sub>18</sub> (Berlinerblau) = 0,005204 (log = 0,71634 — 3) g CN.

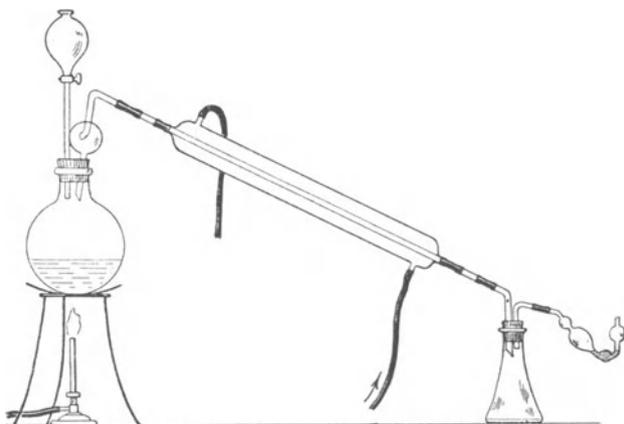


Fig. 52. Destillation von Blausäure.

**Beispiel.** 2 g Reinigungsmasse, wie vorbeschrieben aufgeschlossen und destilliert; Destillat entschwefelt, auf 200 ccm aufgefüllt; 100 ccm Filtrat (= 1 g Masse) verbrauchen 11,68 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>, entspr. 11,14% Berlinerblau.

Den Beweis für die Zuverlässigkeit des Feldschen Verfahrens hat dessen Urheber einwandfrei erbracht; er wird durch eine gründliche Arbeit von H. C. Colmann (Journ. f. Gasbel. 53, 583; 1910) erhärtet. Auch Anderson (Journ. f. Gasbel. 58, 79; 1915,) spricht sich für dasselbe aus. Das Verfahren verdient hiernach den entschiedenen Vorzug besonders gegenüber dem veralteten von Knublauch, das verdrängt zu werden beginnt (vgl. S. 146). Die Untersuchung kann zudem in 1 Stunde zu Ende geführt werden.

**3. Methode von Drehschmidt** vgl. Bd. II, S. 1072. Schon Burschel (Journ. f. Gasbel. 36, 7; 1893) und Lubberger (ebenda 41, 124; 1898) haben dargetan, daß die an das Verfahren von Drehschmidt geknüpften Voraussetzungen, auch die nicht an der Blaubildung sich be-

<sup>1)</sup> Sollte das Destillat Schwefelwasserstoff enthalten, so schüttelt man erst mit etwas Bleicarbonat, verdünnt auf 200 ccm, filtriert und titriert 100 ccm.

teiligenden Cyanide an Quecksilber binden zu können, für manche Gasreinigungsmassen unzutreffend ist. Auch Feld (Journ. f. Gasbel. **46**, 664; 1903) hat nachgewiesen, daß die nach der Drehschmidtschen Aufschließmethode erhaltenen Werte hinter den wirklichen Gehalten zurückbleiben. Bestätigt werden diese Beobachtungen noch durch Popplewell (Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, 225; 1901). —

Andere Bestimmungsmethoden des Cyans in Reinigungsmasse — Ermittlung des Eisens im Ferrocyan nach Moldenhauer und Leybold (Journ. f. Gasbel. **32**, 155; 1889), Donath und Margosches (Zeitschr. f. angew. Chemie **12**, 345; 1899), Schwartz (Chem.-Ztg. **26**, 874; 1902), Titration des Ferrocyan mit Permanganat nach de Haën (Ann. **90**, 160) oder saurer Zinklösung nach Gasch (Journ. f. Gasbel. **32**, 966; 1889), bzw. Zulkowsky; vgl. Bd. II, S. 1069ff., Bestimmung des Stickstoffs im Ferrocyan durch Verbrennung mit Natronkalk nach Knublauch (Journ. f. Gasbel. **55**, 713; 1912) — sind nach den oben beschriebenen Verfahren gleichfalls als überholt anzusehen.

### e) Ammoniak.

Zur Bestimmung des in wasserlöslicher Form in der Reinigungsmasse enthaltenen Ammoniaks laugt man eine Probe ungetrockneter Masse von 50 g nach Übergießen mit 500 ccm Wasser unter öfterem Umrühren 1 Tag lang aus und filtriert dann durch ein trockenes Filter. Nach Feld (Journ. f. Gasbel. **46**, 563 1903) erleichtert man die Filtration durch Zusatz von einigen Kubikzentimetern Magnesiumchloridlösung. 200 ccm der Flüssigkeit (entsprechend 20 g Masse) werden mit Lauge destilliert, das abgetriebene Ammoniak in 25 ccm n-Säure aufgefangen, der Säureüberschuß zurücktitriert. Näheres s. unter „Bestimmung des Gesamtammoniaks im Gaswasser“, S. 161.

Will man das an Ferrocyan gebundene Ammoniak mitbestimmen, so destilliert man 10 g Masse nach Aufgießen von Wasser und Lauge in geräumigem Kolben oder in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals, um Überschäumen der Flüssigkeit zu verhüten. Der Unterschied des in diesem Destillat gefundenen Ammoniaks gegen das vorher bestimmte wasserlösliche Ammoniak bezeichnet den Gehalt des in Form von Ferrocyanammon vorhandenen.

### f) Rhodan.

Bei ordnungsgemäßem Betrieb enthält die ausgebrauchte Reinigungsmasse nur Spuren von Rhodan; man begegnet aber auch solchen mit bis zu 8%.

**1. Destillationsmethode nach Feld** (Journ. f. Gasbel. **46**, 604ff.; 1903). Diese beruht auf der Beobachtung, daß Rhodanverbindungen, mit Salzsäure über Aluminium destilliert, quantitativ in Ammoniak, Kohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerfallen:  $3 \text{ KCNS} + 4 \text{ Al} + 18 \text{ HCl} = 3 \text{ KCl} + 4 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{Cl} + 3 \text{ C} + 3 \text{ H}_2\text{S}$ . Letzterer wird mit Jodlösung titriert. Da auch die in Reinigungsmasse vorkommenden

Thiosulfate Schwefelwasserstoff abspalten, so müssen diese erst zerstört werden durch Kochen der Probe mit Quecksilberchlorid- und Magnesiumchloridlösung, die man durch etwas Magnesiumoxyd alkalisch gemacht hatte:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HgCl}_2 + \text{MgO} = \text{HgS} + 2 \text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ .

Die Bestimmung gestaltet sich demgemäß wie folgt (l. c. S. 605, 645). 10 g der Probe werden mit 50 ccm Wasser und 30 ccm 3 n-MgCl<sub>2</sub> gekocht, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr bemerkbar ist. Dann fügt man 2 g MgO und 25 ccm  $\frac{1}{10}$ n-HgCl<sub>2</sub> hinzu, kocht wieder  $\frac{1}{4}$  Stunde zur Zerstörung des Thiosulfats, läßt abkühlen, verdünnt zu 200 ccm und filtriert. 100 ccm Filtrat (gleich 5 g Masse) werden mit Salzsäure über Al destilliert.

Der zur Destillation dienende Kochkolben wird mit Tropftrichter versehen und mit 6 Röllchen Aluminiumblech (je 20 cm lang und  $\frac{1}{2}$  cm breit) beschickt. Eine anschließende erste Vorlage<sup>1)</sup> dient zur Aufnahme überdestillierenden Wassers und wird deshalb von außen gekühlt. Eine zweite und dritte Vorlage wird mit gemessenen Mengen  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung und je 2,5 ccm 4 n-HCl<sup>2)</sup>, eine vierte mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung beschickt. Eine Saugflasche von 10 l Inhalt beschließt das Apparaten-system (Abb. s. Originalschrift l. c. S. 604), um unter geringer Druckverminderung kochen zu können. Dadurch wird gleichmäßiger Gang der Destillation und Sicherheit gegen Austreten von Cyanwasserstoff beim Undichtwerden der Apparate, etwa auch durch Bruch, gewährleistet.

Nachdem die zu untersuchende Probe — im vorliegenden Fall 100 ccm des Filtrats — in den Kochkolben zum Al gegeben ist, und man sich von der Dichtheit des Apparates überzeugt hat, hebt man die Tauchung des Tropftrichters im Destillationsgefäß durch Emporziehen auf und leitet zur Verdrängung der Luft Kohlendioxyd durch die Apparatur, bis etwa 2 l Wasser aus der Saugflasche abgelaufen sind. Man schließt jetzt den Glashahn am Tropftrichter und führt durch diesen in den inzwischen zum Sieden erhitzten Kolbeninhalt 20 ccm 4 n-HCl ein. Da die Wasserstoffentwicklung sehr stürmischen Verlauf nimmt, so muß jetzt vorsichtiger erhitzt werden. Der Säurezusatz ist noch 2- bis 3 mal zu wiederholen. Während der Destillation, die im ganzen bis auf  $\frac{1}{2}$  Stunde auszudehnen ist, leitet man einen schwachen Kohlendioxydstrom hindurch, so daß nicht mehr als 15 l aus der Saugflasche abfließen. Das Ende der Reaktion läßt sich erkennen, indem man durch das Aufsatzröhrchen der entfärbten ersten Kugel an der zweiten Vorlage etwas frische Jodlösung tropfen läßt. — In der ersten Vorlage sich abscheidender graphitartiger Kohlenstoff stört die Analyse nicht.

Nach der Destillation schließt man den Wasserablauf der Saugflasche und läßt durch den Tropftrichter am Kochkolben langsam Luft

<sup>1)</sup> Die Vorlagen, drei Liebig'sche Kaliapparate, wovon der eine mit Aufsatztrichterchen, liefert F. A. Kühnlenz in Frauenwald i. Thüringen.

<sup>2)</sup> Die Salzsäure verhindert Jodverbrauch durch überdestillierende Cyanwasserstoffsäure: a)  $\text{HCN} + \text{J}_2 = \text{CNJ} + \text{HJ}$ ; b)  $\text{CNJ} + \text{HCl} = \text{HCN} + \text{ClJ}$ ; c)  $\text{ClJ} + \text{HJ} = \text{HCl} + \text{J}_2$ .

eintreten bis zum Druckausgleich. Der Inhalt der Vorlagen wird zusammengespielt und überschüssiges Jod (ohne vorhergehendes Abstumpfen der Säure) mit  $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat und Stärke titriert.

Da  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{J} = 2\text{HJ} + \text{S}$ , so entspricht 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,002904 g CNS = 0,003806 g  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . —

**2. Destillationsmethode von O. Pfeiffer.** Im Gegensatz zur vorherbeschriebenen Methode gestaltet sich die Bestimmung des Rhodans sehr einfach durch Oxydation zu Cyanwasserstoff ( $2\text{HCNS} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Destillation desselben und Titration in der Vorlage mit Silberlösung. 100 ccm von dem für die Ammoniakbestimmung (S. 149) vorbereiteten Auszug der Masse werden zur Entfernung des Ferrocyans mit etwas Eisenchlorid und Salzsäure versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert. Davon bringt man 100 ccm (gleich 5 g Masse) in den S. 148 abgebildeten WitzECKschen Destillationsapparat, mit noch etwa 200 ccm Wasser und Stückchen von porösem Ton zur Verhütung des Stoßens beim Kochen. Die Vorlagen beschickt man mit 15 bis 20 ccm 2 n-Lauge. Dann läßt man aus dem Tropftrichter 40 ccm konz. Salpetersäure zum Kolbeninhalt fließen und destilliert etwa 20 Minuten. Die in den Vorlagen aufgefangene Cyanwasserstoffsäure titriert man (nach S. 148) mit  $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung, von der 1 ccm = 0,00581 (log = 0,76403 — 3) g CNS = 0,00761 (log = 0,88150 — 3) g  $\text{NH}_4\text{CNS}$  entspricht.

**3. Fällungsmethode.** Weniger empfehlenswert, weil ungenau, ist die vielfach gebräuchliche Bestimmung durch Ausfällen des mittels Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydierten Rhodanschweifels (vgl. Bd. II, S. 1080). 1 g  $\text{BaSO}_4 = 0,2488$  (log = 0,44840 — 1) g CNS = 0,3261 (log = 0,51335 — 1) g  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

**4. Colorimetrische Bestimmung,** aus 10 ccm des für die Ammoniakbestimmung vorbereiteten Auszuges (e, S. 149), genau nach dem vom Verf. für die Rhodanbestimmung im Gaswasser vorgeschlagenen Prüfungsgange (s. diesen S. 167), leistet bei kleinerem Rhodangehalt, wie er eigentlich in Gasreinigungsmasse nur vorkommen dürfte, recht gute Dienste.

### III. Cyanschlamme.

Der durch das „nasse Verfahren“ nach Bueb (vgl. Journ. f. Gasbel. 42, 470; 1899 auch Bertelsmann, ebenda 62, 205; 1919) durch Auswaschen des Rohgases mit Eisenvitriollösung erhaltene sog. Cyanschlamme enthält das Cyan in Form von löslichen und unlöslichen Eisencyanammonverbindungen; außerdem enthält er, wie das Gaswasser, flüchtiges Ammoniak und organische Ammonsalze.

Die Untersuchung erfolgt wohl meistens nach dem Verfahren von Hand (Journ. f. Gasbel. 49, 244; 1906), wobei es sich aber empfiehlt, an Stelle der Einwage der Schlammprobe, von bestimmten Raumengen auszugehen und dann das Ergebnis entweder als g/l (Gramm im Liter) oder als % (Gewichtsprozent) darzustellen. — Für letztere Ausdrucksweise bedarf es erst der Feststellung des

1. Spezifischen Gewichts. O. Pfeiffer tariert hierfür ein passendes Gefäß mit Stopfen, durch den eine 50-ccm-Pipette gesteckt ist. Mit dieser werden sodann aus der Schlammprobe unter fortwährendem Umschütteln 50 ccm herausgemessen und in das erstgenannte Gefäß gebracht, indem man die Pipette wieder durch den Stopfen steckt. Die Gewichtszunahme, geteilt durch 50, ergibt das spez. Gewicht.

2. Gesamtes Cyan. 50 ccm Cyanschlam, nach 1 abgemessen unter Nachspülung der Pipette, werden mit 100 ccm Kalilauge von 30° Bé und 200 ccm Wasser bis zur Entfernung des Ammoniaks in schwachem Kochen erhalten, wobei das vorher unlösliche Ferrocyanammon aufgeschlossen wird. Dann wird in einem Meßkolben bei 15° auf 1010 ccm aufgefüllt (10 ccm für Trockensubstanz), geschüttelt und filtriert. 25 ccm Filtrat, gleich 1,25 ccm Probe, werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und nach Ansäuern mit 10 ccm Schwefelsäure von 10% mittels gestellter Zinklösung austitriert, ähnlich wie beim Knublauch'schen Verfahren (vgl. S. 146) unter Anwendung von Tüpfelpapier (s. S. 145).

Die Titrierflüssigkeit wird erhalten durch Auflösen von 10,2 g Zinksulfat und 10 ccm Schwefelsäure zu 1 l. Eingestellt wird auf eine Auflösung von genau 10 g reinem Ferrocyankalium (vgl. S. 145) zu 1 l, von der je 25 ccm, gleich 0,1695 ( $\log = 0,22917 - 1$ ) g  $\text{Fe}_7(\text{CN}_{18})$ , wie vorbezeichnet austitriert werden. Die Genauigkeit der Bestimmung geht nach Hand (l. c.) bis zu 0,2%  $\text{Fe}_7(\text{CN}_{18})$ .

Beispiel. 50 ccm Cyanschlam, wie vorbeschrieben mit KOH ausgekocht, auf 1010 ccm verdünnt, filtriert; davon je 25 ccm = 1,25 ccm Schlamm titriert, brauchen 17,3 ccm Zinksulfatlösung, von der 1 ccm = 0,006832 g  $\text{Fe}_7(\text{CN}_{18})$ . Somit enthält der Schlamm  $17,3 \frac{1000}{1,25} \cdot 0,006832 = 94,6 \text{ g/l } \text{Fe}_7(\text{CN}_{18})$ . — Gewichtsprozentisch: Das spez. Gewicht wurde nach 1 zu 1,107 ermittelt; dann sind im Liter  $94,6 : 1,107 = 85,5 \text{ g} = 8,55\% \text{ Fe}_7(\text{CN}_{18})$ .

Anderson (Journ. f. Gasbel. 58, 79; 1915), bevorzugt auch für Cyanbestimmung im Cyanschlam das Verfahren von Feld (vgl. S. 146), unter Anwendung von 20 g Cyanschlam. Die Menge der Magnesiumchloridlösung erhöht er auf insgesamt 50 ccm.

3. Wasserlösliches Ferrocyan. 50 ccm Cyanschlam werden zu 260 ccm verdünnt (10 ccm für Trockensubstanz), 10 ccm Filtrat hiervon, gleich 2 ccm Probe, werden nach 2 mit Zinklösung austitriert.

4. Gesamtammoniak. 5 ccm Cyanschlam werden mit 150 ccm Wasser und 10 ccm konz. Natronlauge destilliert, das übergetriebene Ammoniak in 25 ccm  $\frac{1}{1}$ -HCl aufgefangen. — Im übrigen genau wie bei der Ammoniakbestimmung im Gaswasser, nach S. 161.

5. Wasserlösliches Ammoniak. 25 ccm Filtrat, wie nach Probe 3, gleich 5 ccm Schlamm werden nach 4 destilliert usw.

6. Flüchtiges Ammoniak. 25 ccm Filtrat, wie zuvor, gleich 5 ccm Schlamm werden mit Methylorange und  $\frac{1}{1}$ -HCl direkt austitriert wie bei Bestimmung im Gaswasser; s. diese S. 160.

## J. Naphthalinwaschung.

### I. Waschöl.

Die erstmalig von dem Engländer W. Young und unabhängig von ihm durch J. Bueb (Journ. f. Gasbel. 42, 470; 1899), eingeführte Naphthalinwaschung des Rohgases beruht auf der Anwendung von schweren Teerölen als Absorptionsmittel. Am geeignetsten hat sich die von 270° ab siedende Schlußfraktion, das sog. Anthracenöl, erwiesen, das aber mit einem Zusatz von etwa 4% Rohbenzol versehen sein muß, um der Zurückhaltung von Kohlenwasserstoffdämpfen aus dem Gas vorzubeugen (vgl. Barth, Journ. f. Gasbel. 49, 496; 1906).

#### a) Destillationsprobe.

Zur Prüfung des Öles hat Bueb eine Destillationsvorrichtung angegeben, bestehend aus besonderem Brenner, Kochkolben mit Zweikugelaufsatz und Thermometer, Kühler nach Liebig und Meßgefäßen von beachtenswerten Abmessungen<sup>1)</sup>. In der Kochflasche von 300 ccm Inhalt destilliert man 100 ccm des Öles in drei getrennt aufzufangenden Fraktionen, wobei sekundlich etwa 1 Tropfen übergehen soll.

Bei der ersten Fraktion bis 120° destilliert das Benzol über. Erfahrungsgemäß entsprechen 3,4 ccm = 4% Benzol.

Die zweite Fraktion ist bis 200° fortzusetzen.

Die dritte Fraktion, von 200 bis 270°, umfaßt den Anteil, in dem man auch in dem für die Waschung gebrauchten Öl die Hauptmenge des Naphthalins zu erwarten hat. Dieser Anteil soll deshalb möglichst gering sein und normengemäß 8 Vol.-% jedenfalls nicht überschreiten.

Das Destillat der zwei letzten Fraktionen darf, 1 Stunde lang auf 0° abgekühlt, kein festes Naphthalin ausscheiden.

O. Pfeiffer verwendet aus Gründen, die bei der Destillationsprobe des gebrauchten Waschöls besprochen werden sollen, den vorbeschriebenen Apparat nicht, sondern einen einfachen, 150 ccm fassenden Siedekolben mit Luftkühlrohr, genau wie für die Siedeanalyse des Gasöles (S. 24) beschrieben. Unter Wechsel der Vorlagen und kurzer Unterbrechung der Destillation werden 2 Fraktionen abgesondert: Die erste bis 200° ist als Benzolkohlenwasserstoffe enthaltendes Öl anzusprechen; die zweite von 200 bis 270° gilt als der Naphthalinträger. Sie darf in der Kälte kein Naphthalin ausscheiden.

#### b) Absorptionsfähigkeit gegen Naphthalin.

1. O. Pfeiffer löst etwa 90 g Naphthalin in etwa 300 g des zu prüfenden Öles in einer Flasche unter Erwärmung auf, kühlt ab und läßt das Gemisch in einem Wasserbad von 17° C über Nacht stehen. Dann wird

<sup>1)</sup> Die Apparatur ist zum Selbstkostenpreis erhältlich vom Lieferanten des Öles, Jul. Roepert, Dessau.

das Öl von dem entstandenen Krystallbrei, den man auf einen Trichter mit Porzellsieb und darauf geschichteter Watte gebracht hat, abgenutscht. 100 ccm des so filtrierten Öles werden der vorbeschriebenen Destillation unterworfen, unter Beachtung der von 200 bis 270° entfallenden Fraktion, die im wesentlichen aus gelöstem Naphthalin besteht.

Beispiel. 100 ccm des mit Naphthalin gesättigten Öles ergaben bei der Destillation von 200 bis 270° C 25,2 ccm; davon entstammten 0,5 ccm dem ursprünglichen Öl (nach a bestimmt); somit lösten 100 ccm Öl auf: 
$$\frac{(25,2 - 0,5) 100}{100 - (25,2 - 0,5)}$$
 = 32,8% Naphthalin.

2. Zur Beurteilung des Naphthalinwaschöles sättigt Pannertz (Journ. f. Gasbel. 54, 1004; 1911) einen Gasstrom (30 bis 40 l stündlich) mit Naphthalin, das in 2 Trockentürmen eingefüllt ist. Dieses Gas durchstreicht dann eine kleine Waschflasche, die 20 ccm des zu prüfenden Öles enthält. Dann folgt ein Zylinder mit citronensäurehaltigem Wasser und auf diesen 2 Waschflaschen mit starker Pikrinsäurelösung. Den Schluß bildet der Gasmesser. Nachdem genau 200 l Gas durchgegangen sind, wird das in der Pikrinsäure absorbierte Naphthalin nach S. 100 bestimmt. Gutes Waschöl darf nach dieser Probe bei normaler Temperatur des Arbeitsraumes (18° C) nicht mehr als 2 g Naphthalin in 100 cbm Gas aufgenommen lassen.

### c) Einfluß auf die Leuchtkraft des Gases.

Bemerkenswerte Unterschiede im Verhalten der Ölsorten stellte Verf. fest, indem er Leuchtgas durch sog. Trockentürme streichen ließ, die mit dem zu prüfenden Öl auf Holzwolle verteilt beschickt waren. Die Leuchtkraft des Gases wird nach S. 128 gemessen und in Vergleich gestellt zur Leuchtkraft des durch einen Umgang dem Brenner direkt zugeführten Gases, unter Nachprüfung des Gasverbrauches.

Beispielsweise wurde bei einem (als untauglich befundenen) Öl eine Schwächung der Leuchtkraft von 20,0 auf 11,6 HK, also um 42,0%, festgestellt, während andere Proben (mit Benzolzusatz) sogar eine Lichtzunahme bewirkten.

## II. Gebrauchtes Waschöl.

Das Öl im Naphthalinwäscher hat als gesättigt zu gelten, wenn die Fraktion von 200 bis 270° C, die alles Naphthalin enthält, eine wesentliche Zunahme nicht mehr aufweist. Daher ist die Destillationsprobe das gewiesene Mittel zur Überwachung des Wäscherbetriebs, indem man eine der letzten Kammer entnommene Ölprobe in Untersuchung nimmt. Bei einiger Erfahrung wird man diese Prüfung nicht täglich vorzunehmen haben. Auch wird man sich nicht allzu streng an eine bestimmte Größe der sog. Naphthalinfraktion binden; häufig findet man als Grenze 25% angegeben, O. Pfeiffer hält sich an eine solche von 30%, und bei Waschung des Gases aus Vertikalöfen kann man sogar noch weiter gehen, weil hier die nicht aus Naphthalin bestehenden Anteile vorwiegen.

Die Destillation von 100 ccm gebrauchtem Waschöl erfolgt genau nach den S. 153 für reines Öl angegebenen Vorschriften, doch ist hier nur die Fraktion von 200 bis 270° C von Belang. Eine Schwierigkeit ergibt sich jedoch bei der Destillation in dem gebräuchlichen großen Kolben mit Zweikugelaufsatz infolge des nicht unerheblichen Wassergehaltes im Öl aus dem Wäscher (explosionsartiges Stoßen). Man begegnet dem durch Anwendung des von O. Pfeiffer empfohlenen einfachen Siedekolbens, den man zum langsamen Anwärmen und Austreiben des Wassers erst über einer Asbestplatte mit etwa halber Flamme längere Zeit erhitzt, wozu es keiner Aufsicht bedarf. Wenn das Thermometer auf 100° gestiegen ist, so kann mit der Destillation begonnen werden, indem man die Asbestplatte gegen ein grobes Drahtnetz austauscht und die Flamme (eines gewöhnlichen Bunsenbrenners) auf etwa 100 l/h verstärkt. Bei 200° hat Wechsel des vorgelegten Meßzylinders zu erfolgen, unter vorübergehender Unterbrechung der Destillation, die dann bis 270° wieder fortzusetzen ist. Im Kühlrohr abgeschiedenes Naphthalin läßt man durch Bestreichen des Rohres mit der Flamme auftauen, so daß es in die Vorlage fließt. Ablesung erfolgt nach Abkühlung dieser Fraktion, die übrigens in Wirklichkeit nur etwa zur Hälfte aus reinem Naphthalin besteht. — Zur Beseitigung des Wassers vor der Destillation empfiehlt v. Stilliger (Journ. f. Gasbel. 55, 138; 1912) Vorbehandlung mit Chlorcalcium. Wirksamer erweist sich nach einem Vorschlag von Pannertz (ebenda 55, 305; 1912) Zusatz von einigen Gramm zerstoßenem Bimsstein bei der Destillation. Senger (ebenda 45, 841; 1902) setzt beim Destillieren aus einer größeren Blase neben Bimssteinstückchen noch etwa 10 Proz. Xylöl hinzu.

Nach Pannertz (Journ. f. Gasbel. 48, 921; 1905) nimmt beim Gebrauch das spez. Gewicht des Waschöles von 1,111 bis beispielsweise 1,060 ab, und es würde daher nach seinem Vorschlag diese Bestimmung gute Dienste für die Betriebsüberwachung leisten. Man muß aber das zu prüfende Waschöl vorher entwässern und auf eine bestimmte Temperatur bringen.

## K. Benzolwaschöl.

Zur Auswaschung und Gewinnung von Benzol aus dem Steinkohlengas bedienen sich die Destillationskokereien, welchem Wege später auch die Gasanstalten gefolgt sind, des zwischen 200 und 300° siedenden Teeröles. Das verwendete Teeröl soll zu diesem Zwecke möglichst wenig Naphthalin oder saures Öl enthalten; unter 200° C und über 300° C siedende Anteile sollen möglichst wenig vorhanden sein. Andererseits hat es im Betrieb als verbraucht zu gelten, wenn bis 300° C nur noch 50 % destillieren und der Rückstand zu Pech erstarrt, sowie wenn das Öl zu dickflüssig geworden ist.

Zur Prüfung des Öles werden nach Berthold (Journ. f. Gasbel. 59, 326; 1916) 3 bis 4 l in einer Fünftliterblase mit kleinem Destillationsaufsatz bis 200° C destilliert. Das Destillat wird in einem kleinen Scheidetrichter aufgefangen, von Wasser getrennt und durch Zugabe

einiger Körner Chlorcalcium noch vollkommen getrocknet. Das jetzt klare Destillat wird in einem Rundkolben mit kurzem Hals und Perlkolonnen in Fraktionen bis 100°, bis 120° und bis 160° C zerlegt.

Für das Verhalten des Waschöles im Betrieb wird die zunehmende Zähflüssigkeit bedeutungsvoll, weil schließlich das Öl schwer umfließt. In englischen Gaswerken (Journ. f. Gasbel. 61, 160; 1918) achtet man darauf, daß die Viscosität, die bei frischem Öl schon 7° R (Rapsöl = 100 bei 60° F) beträgt, nicht über 40° R steigt.

## L. Teer.

Unter diesem Abschnitt sollen nur solche Teerprüfungen, an denen die Gasfabrikation nach den Gesichtspunkten der Gewinnung, der eigenen Verwendung oder des Verkaufs Interesse hat, besprochen werden. Im übrigen ist auf den Abschnitt über „die Industrie des Steinkohlenteers“ im vorliegenden Bande, S. 183, zu verweisen.

Einen Heber zur Probenahme von Teer hat Senger (Journ. f. Gasbel. 45, 841; 1902) angegeben. Steife Proben, z. B. aus der Vorlage, sind vor der Verarbeitung durch gelindes Erwärmen zu verflüssigen und durchzumischen. Verkaufsproben werden am besten beim Abfüllen aus der Teerleitung genommen.

### a) Spezifisches Gewicht.

Seine Ermittlung ist erwünscht z. B. zur Ausbeuteberechnung des in den Behältern gesammelten und der Raummenge nach gemessenen Teers. Sie erfolgt nach dem S. 195 angegebenen Verfahren von Lunge.

### b) Wassergehalt.

Da sich das Wasser aus dem Teer nur langsam abscheidet, so entzieht es sich beim Abziehen der Beobachtung oft vollkommen, was zu Beschwerden von seiten der Abnehmer führt.

1. Bestimmung durch Destillation mit Xylol. Am einfachsten bestimmt man den Wassergehalt durch Destillation der mit Xylol verdünnten Probe. Als Destillationsvorrichtung verwendet O. Pfeiffer (1911) einen Schottschen Rundkolben von 700 ccm Inhalt, der in ein Sandbad bei etwa 1 cm Schichthöhe gebettet wird. Ein 60 cm langer Liebigscher Kühler ist mit dem Kolben durch ein Knierohr mittels gut dichtender Korkstopfen verbunden. Über das freie Ende des Kühlrohrs wird ein senkrecht nach unten biegender Vorstoß geschoben und mittels eines Stückchens Kautschukschlauch gedichtet. Als Vorlage dient eine in 50 ccm geteilte verschließbare Meßröhre, die über der Teilung zu einer Kugel von etwa 400 ccm Inhalt aufgeblasen ist. Zum Versuch wiegt man etwa 100 g Teer in den Rundkolben ein, gießt 300 ccm Xylol dazu, löst den Teer durch Umschwenken auf und destilliert nun solange, bis nahezu 300 ccm in die Vorlage übergegangen sind. Das überdestillierte Wasser setzt sich, auch soweit es an den Gefäßwänden haftet, unter der Xylolschicht ab, was durch gelegentliches Schütteln

und dann wieder einige Zeit der Ruhe befördert werden kann<sup>1)</sup>. — Das überdestillierte Xylol, verunreinigt durch leicht siedenden Teer, kann nach Trocknung über Kalk und Filtration wieder verwendet werden. — Weitere Ausbildung hat die Destillation mit Xylol durch Schläpfer (Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, I, 52; 1914) erfahren. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der direkten Destillation wird von dem zuletzt genannten sowie auch vom Gasinstitut in Karlsruhe (Gas- und Wasserfach, 1921, S. 93) nachgewiesen.

2. Destillation nach H. Beck (Chem.-Ztg. **33**, 951; 1902, auch Gas- und Wasserfach, 1921, 73 und 93). Für Gaswerke, die ohne Chemiker arbeiten, wird neuerdings für häufiger vorkommende Wasserbestimmungen im Teer das Beck'sche Verfahren empfohlen, unter Anwendung der in Fig. 53 abgebildeten Destillationsvorrichtung<sup>2)</sup>. Es beruht darauf, daß man etwa 200 g Teerprobe, die sich in einem Tropfgefäß mit Schraubenreglung befindet, langsam in auf 250 bis 270° C erhitztes Anthrazenöl einfließen läßt, von dem sich etwa 500 g in der eisernen Destillierblase mit seitlich eingestelltem Thermometer befinden. Jeder einfallende Tropfen gibt mit großer Heftigkeit sein Wasser ab, ohne daß es jedoch zum Überschäumen kommt. Das im Kühler verdichtete Wasser wird in einem Meßzylinder aufgefangen. Um eine scharfe Trennung von dem mit übergegangenem Leichtöl zu bewirken, werden einige ccm Xylol hinzugemischt. Wenn dennoch durch Naphthalinabscheidung die Ablesung erschwert erscheint, so filtriert man durch ein kleines, vorher mit Xylol getränktes Faltenfilter, das schließlich durchstoßen wird.

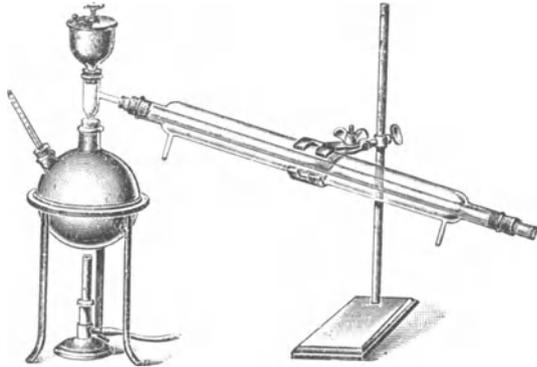


Fig. 53. Wasserbestimmung im Teer nach Beck.

### c) Freier Kohlenstoff.

Seine Menge läßt auf die Zersetzung des Gases bei der Destillation schließen. Sie ist am geringsten bei Teer aus Vertikalöfen und aus Kammeröfen. Die Bestimmung erfolgt nach der S. 196 angegebenen Methode von Krämer und Spilker, jedoch kommt Verfasser bei Horizontalofenteer unter der 5fachen Anilinmenge zur Auflösung und Abspülung des Teers nicht aus.

<sup>1)</sup> Förderlich wirkt auch vorhergehende Reinigung der Vorlage durch wenig starke Salpeter-Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen, jedoch ohne Alkohol und Äther.

<sup>2)</sup> Von C. Gerhardt, Bonn.

#### d) Naphthalin.

Bei der nachteiligen Wirkung des Naphthalins in Betriebsapparaten und Rohrnetz (vgl. S. 100 und 153) ist die Kenntnis seiner Menge im Teer oftmals erwünscht. Im Raumkühler Klönnes scheidet sich das Naphthalin größtenteils mit dem Teer ab; seine Bestimmung kann also in diesem Falle zur Ermittlung des Wirkungsgrades dieser Art von Naphthalinreiniger dienen. Andererseits enthält z. B. Gas aus Vertikal- und Kammeröfen, und daher auch der abgeschiedene Teer, überhaupt wenig Naphthalin. — Seine Bestimmung erfolgt durch Destillation, Ausscheidung des Naphthalins in der Kälte, Pressung und Wägung.

Verf. treibt das Naphthalin durch Wasserdampf ab, der durch einen mit etwa  $\frac{1}{2}$  kg Teerprobe beschickten Fraktionskolben, unter äußerer Erwärmung auf einem Sandbad, hindurchgetrieben wird. Die austretenden Dämpfe werden in einem Liebigkühler verdichtet, das im Kühlrohr abgeschiedene Naphthalin zeitweilig durch Anwärmen verflüssigt. Das Destillat läßt man auf Eis laufen.

Einen Weg zur direkten Bestimmung als Pikrat hat Knublauch (Journ. f. Gasbel. 61, 134, 145; 1918) angegeben.

Aussichtsvoll dürfte der von Glaser (Institut für Kohlenvergasung, S. 1, Wien 1920) beschriebene Weg sein, nach dem das Naphthalin durch einen 70° warmen Luftstrom aus der angesäuerten Teerprobe heraussublimiert, in vorgelegter Pikrinsäure nach S. 100 absorbiert und durch Titration bestimmt wird.

#### e) Heizwert.

Bei niedrigem Verkaufswert wird der Teer nicht selten als Feuerungsmaterial verwendet, und ist unter diesen Umständen sein Heizwert von Bedeutung. Zu seiner Bestimmung verfährt O. Pfeiffer genau wie bei der Heizwertbestimmung von Gasöl (S. 22).

Das Ergebnis einer nach vorstehenden Gesichtspunkten durchgeführten Teeruntersuchung lautet beispielsweise: Spez. Gewicht 1,231; Wasser 5,6%; freier Kohlenstoff 28,2%; Naphthalin (in wasserfreiem Teer) 17,5%; oberer Heizwert 8999 WE; unterer Heizwert 8691 WE.

### M. Gaswasser.

Die in dem Gasbereitungssystem auftretenden wäßrigen Kondensate und Waschwässer, die aus der Vorlage, den Kühlern und den Wäschern (Scrubbern) nach einer gemeinsamen Grube geleitet werden und in der Gesamtheit das „Gaswasser“ (Rohgaswasser) ausmachen, enthalten so gut wie alles Ammoniak aus dem Rohgas (vgl. S. 93) und einen beträchtlichen Teil der Kohlensäure sowie des Schwefelwasserstoffs. Demgemäß ist das Gaswasser im wesentlichen als eine Auflösung von Ammonsalzen aufzufassen, bei denen die kohlen-sauren und die schwefelwasserstoffsauren Verbindungen den Hauptanteil haben (meist  $\frac{9}{10}$  vom gesamten Gehalt). Außer diesen beiden Salzen kommen in untergeordneten Mengen noch vor die Am-

monverbindungen der Schwefelsäure, Thioschwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Rhodan-, Ferrocyan- und Cyanwasserstoffsäure. — Nach Art der genannten Salze macht man bezüglich des gesamten Ammoniakgehaltes im Gaswasser einen Unterschied zwischen fixem und schwach gebundenem Ammoniak. Letzteres umfaßt die Verbindungen mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, von denen im Rohgaswasser sowohl die primären als auch die sekundären Salze vorkommen. Für die Verarbeitung des Gaswassers auf Ammonsalze hat das die Bedeutung, daß man sämtliches schwach gebundene Ammoniak durch bloße Destillation dampfförmig überreiben und in der Vorlage an Mineralsäuren binden kann, während sich der Anteil an fixem Ammoniak nur nach Hinzufügen von Alkali bzw. Kalk abtreiben läßt. Anders, wenn man Salmiakgeist gewinnen will; in diesem Falle müssen vor der Destillation erst sämtliche Säureradikale an Kalk gebunden werden.

Unter Rohgaswasser verstehen wir im folgenden das bei der Gasfabrikation schlechthin als „Gaswasser“ bezeichnete Erzeugnis, wie es aus den verschiedenen Teilen des Apparatensystems, von der Vorlage bis zu den Reinigern, in der Ammoniakwassergrube zusammenläuft. Es enthält 1 bis 3%  $\text{NH}_3$  in Form von Salzen.

Konzentriertes Ammoniakwasser ist ein durch Destillation im Kolonnenapparat angereichertes Rohgaswasser mit 15 bis 25%  $\text{NH}_3$  (teilweise in freiem Zustand), das namentlich von kleineren Gasanstalten bereitet wird für den Versand an Fabriken, die sich mit der Verarbeitung auf Salmiakgeist und Ammonsalze befassen.

Vorgewärmtes Gaswasser ist ein Zwischenprodukt der Verarbeitung des Rohgaswassers auf Salmiakgeist, ohne vorangegangene Anreicherung. Es enthält etwa bis 2%  $\text{NH}_3$ , größtenteils in freiem Zustand (vgl. S. 170 u. 164).

### a) Dichte.

Spezifisches Gewicht. Bei gewöhnlichem Gaswasser ist das spez. Gewicht nur ausnahmsweise festzustellen; man wird sich vorkommenden Falles eines feinteiligen Aräometers bedienen. Um so wichtiger ist seine Ermittlung bei konzentriertem Gaswasser (vgl. unter c, 1, S. 162). Sie erfolgt wegen der Flüchtigkeit am besten durch Abwägen von 10 ccm einer vorher auf 15° C gebrachten Gaswasserprobe, ähnlich wie bei der Bestimmung des spez. Gewichtes von Cyanschlämm, nach S. 152.

Grädigkeit. In Gasanstaltsbetrieben ist allgemein üblich, die Stärke des Gaswassers mittels der Bauméspindel zu beurteilen. Die Tätigkeit der Wäscher wird hiernach vornehmlich überwacht und geregelt. Rohgaswasser, insbesondere das von den Wäschern ablaufende, zeigt stets über 1 liegende spez. Gewichte, da das Ammoniak hier niemals in freiem Zustand, sondern in Form des sekundären, ausnahmsweise nur der primären Salze vorkommt. Man kann daher wohl im allgemeinen aus den Dichten des Rohgaswassers auf den Ammoniakgehalt schließen; das Unzulängliche für die genauere Bestimmung ergibt sich

jedoch aus dem wechselnden Verhältnis, in dem die primären und sekundären Salze, bei konzentriertem Gaswasser außerdem freies Ammoniak, nebeneinander vorkommen. Eine von Seidel<sup>1)</sup> aufgestellte Tabelle, in der die Ammoniakgehalte verschiedener Gaswässer zur Anschauung gebracht werden, die sich am Aräometer als gleichwertig erwiesen, zeigt deutlich die schwankenden Beziehungen zwischen Grädigkeit und Ammoniakgehalt.

Grade Baumé . . . .	2°	2,5°	3°	3,5°	4°	4,5°	5°	6°
Spez. Gewicht . . . .	1,01	1,02	1,02	1,02	1,03	1,03	1,04	1,04
% NH <sub>3</sub> { Minimum .	1,16	1,30	1,63	1,87	2,55	2,79	} 3,67	3,74
{ Maximum .	1,77	2,45	2,65	2,72	3,40	3,53		

(Über weitere Feststellungen vgl. Fischer, Journ. f. Gasbel. 1909, S. 279.)

Zur Messung nach Baumégraden wird im Handel eine besondere Spindel für Gaswasser geführt, mit Skala von 10 Teilen. Gaswasser vom ersten Wäscher im System zeigt beispielsweise 6° Bé, solches von einem folgenden 4° Bé, dasjenige aus einem dritten und letzten 0,6° Bé. Standardwäscher liefern Wasser in einer mittleren Stärke von ungefähr 4° Bé.

Es ist selbst für Messungen zur Betriebsüberwachung unerlässlich, entweder die Gaswasserproben auf eine einheitliche Temperatur zu bringen oder die Meßergebnisse auf diese umzurechnen, da Temperaturunterschiede von beispielsweise  $\pm 15^\circ \text{C}$ , die gar nicht zu den Seltenheiten gehören, bei mittelstarkem Wasser einen Unterschied von  $\mp 0,6^\circ \text{Bé}$  bedingen.

Bei jeder weiteren Behandlung des Rohgaswassers — sei es durch sog. Konzentration, zum Anreichern und bequemeren Versand des Wassers, sei es durch Vorwärmen für die Verarbeitung auf Salmiakgeist — versagt die spez. Gewichtsbestimmung jeden Anhalt über die Stärke des Gaswassers, da sich in ihm das Verhältnis des leichten Ammoniaks zu den schweren Bestandteilen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zugunsten des Vorwiegens von Ammoniak verschoben hat. In allen Fällen, wo es auf genaue Ermittlung des Ammoniakgehaltes ankommt, kann nur die Analyse entscheiden.

### b) Schwach gebundenes und freies Ammoniak.

Die sehr einfache Bestimmung erfolgt durch unmittelbare Titration mit Hilfe von Indikatoren, die durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nicht beeinflusst werden. Als solche sind verwendbar: Methylorange (0,02 g in 100 ccm heißem Wasser), Methylrot (ebenso) oder Dimethylamidoazobenzol (alkoholisch, 1:200). Am besten entspricht jedoch den Anforderungen nach Edwards (Journ. Ind. Eng. Chem. 1914, 468) eine Auflösung von alizarinsulfosaurem Natron hinsichtlich des scharfen Umschlags, Empfindlichkeit gegenüber Ammoniak, Unempfindlichkeit gegen Salze und Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Lunge - Köhler, Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 4. Aufl., Bd. II, 88.

Zur Ausführung des Versuches läßt man 10 ccm des Gaswassers oder noch weniger, wenn dessen Grädigkeit  $6^{\circ}$  Bé überschreiten sollte, auf dem Boden eines Becherglases, das man vorher mit etwa  $\frac{1}{4}$  l Wasser und 2 Tropfen eines der genannten Indikatoren beschickt hatte, ausfließen. Man titriert nun ohne Verzug mit  $\frac{1}{1}$ -Salzsäure, unter Umschwenken. Gegen Ende setze man die Säure vorsichtig nur tropfenweise hinzu, da bei stark schwefelwasserstoffhaltigen Wässern der Indikator zerstört wird, sobald saure Reaktion eintritt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch nicht, mehr als 10 ccm Gaswasser anzuwenden. 1 ccm  $\frac{1}{1}$ -HCl = 0,01703 (log = 0.23121 - 2) g  $\text{NH}_3$ . — Das Ergebnis wird zweckmäßig ausgedrückt in Gramm Ammoniak, bezogen auf 1 l Gaswasser.

Als flüchtiges Ammoniak ist streng genommen diejenige Menge anzusprechen, die bei der Destillation des Gaswassers übergeht, und die demgemäß auf die nachfolgend (unter c) besprochene Weise, jedoch ohne Alkalizusatz, bestimmt wird. Nach Linder (vgl. S. 165) hört jedoch bei manchen Gaswässern die Entwicklung von flüchtigem Ammoniak infolge langsamer Zersetzung von organischen stickstoffhaltigen Körpern überhaupt nicht ganz auf. Jedenfalls kann ein Betrag etwas größer sein, als dem Ergebnis der direkten Titration entspricht. Da die Bestimmung ohnedies nur orientierenden Wert besitzt, so wird man die einfachere titrimetrische Bestimmung immer vorziehen. Daß bei reinem kohlen-sauren Ammoniak beide Verfahren übereinstimmende Werte liefern, haben Terres und Weiser (Journ. f. Gasbel. 63, 706; 1920) noch besonders nachgewiesen.

### c) Gesamtammoniak.

1. **Destillationsprobe.** Für genauere Untersuchungen kann der gesamte Ammoniakgehalt in Gaswässern von verschiedenster Stärke, bis herab zu dem abgetriebenen Wasser der Ammonsalz- und Salmiakgeistfabrikation, nur durch Auskochen einer kleinen, mit Wasser verdünnten und alkalisch gemachten Probe, Auffangen der Ammoniakdämpfe in titrierter Säure und Zurückmessen des Überschusses ermittelt werden. — Von verschiedenen Seiten wird behauptet, daß bei der Entbindung mittelst ätzender Alkalien auch aus gewissen stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Gaswassers Ammoniak gebildet, und daß dadurch das Ergebnis zu hoch ausfallen würde. Man verwendet daher zum Abtreiben oft Kalk oder Magnesia; O. Pfeiffer konnte jedoch in Übereinstimmung mit Lunge (Steinkohlenteer und Ammoniak, II, S. 91) und Mayer - Hempel (Journ. f. Gasbel. 51, 383; 1908) einen Unterschied bezüglich der auf die eine oder andere Art enthaltenen Ergebnisse nicht feststellen und gibt daher der einfacheren Anwendung von Alkali den Vorzug.

Die Destillationsvorrichtung besteht zweckmäßig aus einem 700 ccm fassenden Schottischen Rundkolben mit aufgesetztem Tropfenfänger und kurzem Liebigkühler; daran anschließend mittels winkligen Vorstoßes, dessen Schnabel durch den Stopfen geht, ein Erlenmeyerkolben als Vorlage. Eine zweite Bohrung seines Stopfens trägt ein mit Geräte-

glasstücken gefülltes Chlorcalciumrohr. Durch dieses Rohr füllt man den Indikator (S. 160) und 30—50 ccm  $\frac{n}{1}$  Salzsäure in die Vorlage ein; es gewährt den Vorteil, während der Destillation ohne Ammoniakverlust weitere Säure nachfüllen zu können, wenn der Indikator umzuschlagen beginnen sollte. — Nach diesen Vorbereitungen füllt man den Kochkolben zur Hälfte mit Wasser und läßt das zu prüfende Gaswasser, in der Regel 25 ccm, aus einer Pipette unter Wasser ausfließen. Sodann fügt man unverzüglich 2—3 ccm konz. Natronlauge hinzu, stellt die Verbindung her und destilliert bei starker Flamme bis auf einen Rest von etwa 100 ccm ab. Der Säureüberschuß wird, nachdem man das Chlorcalciumrohr durch einige starke Aufgüsse in die Vorlage ausgespült hat, mittels n-Lauge zurücktitriert. 1 ccm Säureverbrauch entspricht 0,01703 ( $\log = 0,23121 - 2$ ) g Ammoniak.

Im abgetriebenen Gaswasser, das bei der Verarbeitung auf Ammoniaksalze oder Salmiakgeist abfließt, bestimmt man die rückständigen Anteile an Ammoniak, die bei richtigem Betrieb selten mehr als 0,1 g im Liter betragen werden, auf die nämliche Weise durch Destillation mit Alkali, indem man 500 ccm ohne Verdünnung zum Versuch nimmt, unter Vorlage von 50 ccm  $\frac{n}{10}$  Säure.

Konzentriertes Gaswasser erfordert wegen der Flüchtigkeit und wegen der hohen Konzentration, die jeden Fehler vergrößert, besondere Versuchsbedingungen. Die Probe wird erst auf eine Temperatur von 15° C gebracht. Davon verwendet man zur Destillation 10 ccm aus einer sehr genauen Pipette, die man von außen trocken wischt. In die Vorlage gibt man 100 ccm n-Säure. — Da dieses hochwertige Produkt im Handel nach dem gewichtsprozentischen Ammoniakgehalt bewertet wird, so ist eine genaue Bestimmung des spez. Gewichts nach a, wobei man sich der vorbenutzten 10-ccm-Pipette zu bedienen hat, unerlässlich.

Analysenbeispiel. 10 ccm konz. Gaswasser vom spez. Gewicht 1,0387 bei 15° C, destilliert wie angegeben, verbrauchte 100 — 13,6 = 86,4 ccm Normalsäure. Es enthält daher  $\frac{86,4 \cdot 0,01703 \cdot 100}{10 \cdot 1,0387} = 14,17\%$   $\text{NH}_3$ .

Destillation ohne Wasserkühlung. Das in Fabriklaboratorien häufig anzutreffende Verfahren der Ammoniakbestimmung durch direktes Einleiten der ungekühlten Dämpfe in n-Schwefelsäure liefert nach O. Pfeiffers Erfahrung nur dann einwandfreie Ergebnisse, wenn mindestens zwei hintereinandergeschaltete Vorlagen mit reichlichem Säureüberschuß vorgesehen werden. Ein Vorteil des Verfahrens ist dann aber nicht mehr vorhanden.

Absorption der Ammoniakdämpfe durch Einleiten in Borsäurelösung nach Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 231; 1913 und 27, 630; 1914; vgl. Bd. I, S. 778), die das Rücktitrieren entbehrlich macht, dürfte sich nur bei ganz kleinen Ammoniakmengen empfehlen, da die 15fache Gewichtsmenge Borsäure vorgelegt werden muß. Im übrigen ist die Bestimmung sehr genau (Mitt. der Landesanstalt für Wasserhygiene 1914, 87). Es bedarf nur der Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange oder Kongorot

als Indikator, auf den die Borsäure keinen Einfluß hat, während sie das Ammoniak vollständig bindet.

Über die Formaldehydmethode vgl. Bd, I, S. 935.

**2. Knublauchs Ammoniakprober.** Wenn Gaswasser mit Ätzkalk versetzt wird, so befindet sich in der Lösung das gesamte Ammoniak in freiem Zustand und außerdem noch so viel Ätzkalk, als dem Lösungsvermögen des Wassers entspricht. Kennt man also das letztere, so kann man durch Titration einer klaren filtrierten Probe mit Säure (nach Abzug der auf die Kalklösung entfallenden Menge) den Ammoniakgehalt ermitteln. Die Löslichkeit des Kalkes in Gaswasser ist nun allerdings eine andere als im gewöhnlichen Wasser; sie ist aber für gleiche Sorten ähnlich und muß nur ein für allemal bestimmt werden, um den Korrektionswert für fernere Untersuchungen abgeben zu können. Ausgehend von diesem Gedanken hat Knublauch (Journ. f. Gasbel. 26, 291, 317; 1883) ein einfaches Verfahren und einen kleinen Apparat angegeben, den Ammoniakprober (Fig. 54), der in der Praxis des Gasanstaltsbetriebs immer noch Verwendung findet<sup>1)</sup>. Zur Bestimmung werden 100 ccm Gaswasser in einem 1/2-l-Meßkolben mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Mit dieser fünfmal verdünnten Flüssigkeit füllt man ein mit Stöpsel versehenes Fläschchen zu etwa 3/4, gibt ein Stückchen gebrannten Kalk hinzu (etwa 5 g) und schüttelt gelegentlich während 1/2 Stunde. Man filtriert und titriert nun je 50 ccm der klaren Lösung im Becherglase mittels besonders gestellter, dem Prober beigegebener Säure, die mit Rosolsäurelösung versetzt ist, und mit der man den Ammoniakprober bis zur Marke *M* gefüllt hatte. Jeder Teilstrich des Zylinders bezeichnet 1/10 % Ammoniak; der von Marke *M* bis zur Marke 0,0 freigelassene Raum entspricht derjenigen Säuremenge, die zur Absättigung des in Lösung gegangenen Kalkes erforderlich ist, und die ein für allemal empirisch festgestellt wurde. Nach diesbezüglichen Versuchen verbraucht die von 50 ccm fünfmal verdünnten Gaswassers gelöste Kalkmenge 3,7 ccm Normschwefelsäure; jedoch ist von Lubberger (Journ. f. Gasbel. 42, 1; 1899) nachgewiesen worden, daß das Löslichkeitsvermögen des Gaswassers von verschiedener Herkunft gegenüber Kalk ein verschiedenes ist. Abgesehen hiervon genügt das Verfahren bei Reihenuntersuchungen für die Betriebsüberwachung vollkommen. So wurden gefunden bei verschiedenen Proben Gaswasser:

a) nach der Destillationsprobe	1,795	1,901	1,958	2,006	2,332%	NH <sub>3</sub>
b) mittels des Ammoniakprobers	1,75	1,97	1,81	1,95	2,37	„ „

Zur Bestimmung des Gesamtammoniaks in abgetriebenem Gaswasser ist ein anders geicherter Prober mit zehnfach verdünnter Säure in Gebrauch.



Fig. 54.  
Ammoniakprober.

<sup>1)</sup> Der Ammoniakprober mit allem Zubehör wird von Ströhlein & Co., Düsseldorf, Adersstraße 93, geliefert.

**3. Ermittlung des Gesamtammoniaks nach Lubberger** (Journ. f. Gasbel. 42, 1; 1899). Dieses Verfahren setzt die Kenntnis des Gehaltes an fixem Ammoniak voraus, der für Gaswasser ein- und desselben Betriebes als gleichbleibend angenommen wird, und besteht im übrigen einfach in der Titration einer Probe nach dem unter b) S. 161 angegebenen Verfahren. Als Korrektionswert ist sodann nur noch der Gehalt an fixem Ammoniak hinzuzufügen, den man in einer Reihe von Versuchen durch Destillationsprobe im Verein mit der Titrationsprobe ermittelt hatte. — Dieser Weg kann nur für Gaswasser aus den Wäschern zu annähernd richtigen Ergebnissen führen. —

Die von manchen Autoren vorgeschlagene azotometrische Bestimmung des Ammoniaks, die für Ammoniaksalze sehr gute Dienste leistet (vgl. S. 177), und Bd. I, S. 186), empfiehlt sich nach Donath und Pollak (Journ. f. Gasbel. 40, 741; 1897) für Gaswasseruntersuchungen nicht.

#### d) Vollständige Analyse.

Man wird nur ausnahmsweise in die Lage kommen, eine Gesamtanalyse des Gaswassers vornehmen zu müssen. Immerhin kann eine solche von Interesse sein, namentlich im Hinblick auf die weitere Verarbeitung des Gaswassers auf Ammonsalze oder Salmiakgeist, wobei sich der Aufwand an Kalk nicht nach der Größe des Ammoniakgehaltes, sondern nach der Menge der sauren Radikale zu richten hat. — Erstmals ist von Dyson (Journ. f. Gasbel. 27, 688; 1884, berichtet aus Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 229; vgl. auch Cooke, ebenda 1901, 903); der Gang einer vollständigen Gaswasseranalyse angegeben worden; er fand z. B. in einem Gaswasser von Leeds die in folgender Aufstellung unter a) bezeichneten Gehalte; nach dem gleichen Arbeitsvorgang stellte Kropf (Journ. f. Gasbel. 59, 158; 1916) in Gaswasser aus Vertikalretorten die unter b) aufgeführte Zusammensetzung fest; Pfeiffer bestimmte die unter c) aufgeführten Gehalte in vorgewärmtem Gaswasser; sämtliche berechnet als Gramm im Liter. (Weitere Analysen s. Journ. f. Gasbel. 49, 20; 1906; 51 478 und 978; 1908.)

	a) Rohgaswasser aus Wagrechtretorten (Dyson)	b) Rohgaswasser aus Senkrechtretorten (Kropf)	c) Vorgewärmtes Gaswasser (Pfeiffer)	
Ammoncarbonat . . . . .	g/l 39,16	36,48	12,93	} Darin gebundenes NH <sub>3</sub> = 0,42 g/l
Schwefelammon . . . . .	3,03	3,84	0,86	
Ammonthiosulfat . . . . .	2,80	0,49	1,30	
Ammonsulfat . . . . .	0,19	0,28	0,82	
Ammonchlorid . . . . .	14,23	7,03	1,78	
Ammonsulfocyanid . . . . .	1,80	0,53	1,74	
Ferrocyanammon . . . . .	0,41	0,14	0,34	
Gesamtammoniak . . . . .	20,50	16,39	19,35	

Die Zusammensetzung ist schon bei Rohgaswasser, je nach Art der verwendeten Kohle, erheblichen Schwankungen unterworfen; Wasser

aus verschiedenen Teilen des Apparatsystems zeigen unter sich naturgemäß die größten Verschiedenheiten, indem die schwerer flüchtigen Bestandteile mehr nach der Vorlage hin, die leicht flüchtigen nach den kälteren Teilen, insbesondere in den Wäschern, von dem Rohgas abgeladen werden.

Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 41, 69; 1898) untersuchte Gaswasser in Anlehnung an den von Dyson (a. a. O.) eingeschlagenen Analysengang. Am eingehendsten, man kann sagen in erschöpfender und vorbildlicher Weise, sind die Methoden der Gaswasseruntersuchung in siebenjähriger Arbeit von Linder (Forteen Annual Report on Alkali etc. Works, by the Chief Inspector, for 1903; London, Juli 1904, 31ff.) durchforscht worden. Weitere Beiträge zur Gaswasseranalyse hat Feld (Journ. f. Gasbel. 46, 561; 1903) geliefert. Alle die vorgenannten Arbeiten sind von Mayer und Hempel zum Gegenstand einer gründlichen kritischen Untersuchung gemacht worden (Journ. f. Gasbel. 51, 381; 1908), so daß man heute jedenfals Unklarheiten über diesen Gegenstand nicht mehr begegnen wird. Den nachstehenden Ausführungen ist das Beste aus diesen Arbeiten zugrunde gelegt, unter kurzer Nennung der vorbezeichneten Autoren.

1. **Gesamtammoniak.** Destillation nach S. 161 unter c.

2. **Schwach gebundenes bzw. freies Ammoniak.** Direkte Titration nach S. 160 unter b).

3. **Kohlensäure.** 50 ccm Gaswasser werden eingetragen in filtrierte klare Auflösung von Chlorcalcium in Ammoniaklösung, die sich in einem Erlenmeyerkolben befindet. Man läßt den Niederschlag von Calciumcarbonat bei verschlossenem Kolben über Nacht stehen, filtriert dann rasch und wäscht den Kolben samt Filtrat dreimal mit Wasser nach. Sodann übergießt man das Filter samt Niederschlag in einem Becherglas mit etwa  $\frac{1}{4}$  l Wasser, verrührt, setzt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und so viel ganz dünner ( $\frac{n}{10}$ ) Salzsäure, bis die Flüssigkeit eben neutral erscheint. Man läßt nun etwa 20 ccm n-Salzsäure hinzuffließen und spült mit weiteren 5 ccm solcher Säure und Wasser den Kolben nach, in dem der Niederschlag erfolgt war, da von dem letzteren ein kleiner Anteil an den Wänden festsetzt. Die im Becherglase vereinigte Flüssigkeit wird schwach erwärmt zur Zersetzung des Niederschlages, der Überschuß an Säure mit n-Natronlauge zurücktitriert, unter Zusatz von Dimethylamidoazobenzol als Indikator. Dem Säureverbrauch nach entspricht 1 ccm = 0,022 (log = 0.34242 - 2) g CO<sub>2</sub> (Pfeiffer).

Vorbeschriebene Methode ist von Mayer - Hempel bezüglich der Ergebnisse als gleichwertig mit der Linderschen befunden worden. Sie geben eine Kombination der beiden an ohne sichtlichen Vorteil.

4. **Chlorwasserstoffsäure.** 50 ccm Gaswasser werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtriert. Die Flüssigkeit wird mit Eisenvitriol- und Kupfervitriollösung versetzt, um Sulfocyanide niederschlagen, und wieder filtriert. Jetzt wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlorion mittels Silbernitratlösung ausgefällt. Der Niederschlag ist noch etwas verunreinigt durch Schwefel-

silber, das sich aus der Zersetzung von Rhodanammon gebildet hat. Er ist erst durch mehrmaliges Abgießen und Nachwaschen von der ursprünglichen Flüssigkeit zu trennen und mit Salpetersäure zu digerieren. Dann kann er weiter behandelt werden, um zur Wägung zu gelangen.  $1 \text{ g AgCl} = 0,2474$  ( $\log = 0 \cdot 39337 - 1$ ) g Cl.

Auch diese Methode besteht nach Mayer-Hempel die Kritik gegenüber der Linder'schen, die indessen erst nach Festlegung weiterer Versuchsbedingungen einheitliche Ergebnisse lieferte.

**5. Schwefelsäure.** Man dampft 250 ccm Gaswasser auf etwa 10 ccm ein, setzt 2 ccm starke Salzsäure zu und verdampft zur Trockne, um Thiosulfat zu zerstören, zieht den Rückstand mit Wasser aus und bestimmt das Sulfat mit Baryumchlorid. Eine merkliche Oxydation des Thiosulfats findet hierbei nicht statt.

**6. Sulfid, Sulfit und Thiosulfat** (vgl. Bd. I, S. 922). Die Bestimmung nach Linder, von Mayer-Hempel nachgeprüft, gestaltet sich wie folgt:

1. Man verdünnt 10 ccm Gaswasser auf 500 ccm unter Ansäuerung mit Salzsäure und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und Stärke.

2. 10 ccm Gaswasser oder mehr (je nach dem Ausfalle von 1) setzt man zu überschüssiger ammoniakalischer Chlorzinklösung, die mit warmem Wasser auf etwa 80 ccm verdünnt ist, filtriert und wäscht mit Wasser von 40 bis 50° gut aus. Auf dem Filter bleibt ZnS, das man in überschüssige, mit Salzsäure angesäuerte  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung spült; nach erfolgter vollständiger Lösung verdünnt man und titriert das Sulfid mit  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. 1 ccm derselben = 0,001603 g Sulfid-schwefel. Den Schwefel als Sulfit und Thiosulfat kann man nur gemeinsam bestimmen, indem man den als Sulfat, Rhodanür und Sulfid bestimmten vom Gesamtschwefel abzieht. Eine Trennung des Sulfits vom Thiosulfat im Gaswasser läßt sich durch keine Abänderung der Jodtitrierung genau erzielen (Bericht für 1902, S. 73, und 1903, S. 35). Annähernd kann man jedoch durch Anwendung von gelbem Schwefelammon zum Ziele kommen, das mit dem Sulfit unter Bildung von Thiosulfat reagiert:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{S} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Hierbei wird der Jodwert um 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lösung für je 0,03206 g Sulfitschwefel verringert, da der Jodwert des Thiosulfats nur halb so groß wie der des entsprechenden Sulfits ist. Man bestimmt demnach a) den Gesamtjodwert der Lösung durch Titrieren von 10 ccm verdünntem und angesäuertem Gaswasser = A. b) Das Jodäquivalent des Sulfids durch ammoniakalische Zinklösung, wie oben beschrieben = B. Dann ist A - B gleich dem Jodwert von Sulfit + Thiosulfat. c) Zu 10 ccm (oder mehr) Gaswasser setzt man einen Überschuß von frischem, gelbem Schwefelammon (durch Digestion von gewöhnlichem Reagenz mit Schwefelpulver bereitet), läßt 5 bis 10 Minuten kalt stehen, fällt mit ammoniakalischem Chlorzink, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = C, wobei man das im Schwefelammon schon vorhandene Thiosulfat abrechnet. C ist dann das Äquivalent von der Hälfte des Sulfits + dem Thiosulfat, also Sulfid-Schwefel =  $2 \cdot 0,001603 \cdot (A - [B + C])$ .

7. **Gesamtschwefel** (nach Linder). Man läßt 50 ccm des Gaswassers aus einer Bürette tropfenweise in Brom fließen, das mit schwacher Salzsäure überschichtet ist, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus und bestimmt das Sulfat durch Baryumchlorid. Phenolhaltige Gaswässer (von Koksöfen- und Hochöfenteer) geben oft einen Niederschlag von bromierten Phenolen, der Schwefel einschließt und durch Aufschließen mit Kaliumcarbonat und -Nitrat darauf untersucht werden muß. —

Polysulfid - Schwefel ist nie im Gaswasser gefunden worden; es würde mit dem Sulfit in Thiosulfat, mit dem Cyanür in Rhodan übergehen müssen.

8. **Rhodanwasserstoffsäure.**  $\alpha$ ) Fällungsmethode von Linder, nach der Überarbeitung von Mayer - Hempel. Sie beruht auf der Abscheidung von Kupferrhodanür durch schweflige Säure und Kupfervitriol:  $2 \text{NH}_4\text{CNS} + 2 \text{CuSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2 \text{CuCNS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ . — 50 ccm Gaswasser werden zur Vertreibung der flüchtigen Bestandteile ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ) ausgekocht, noch warm mit wenig Eisenchlorid versetzt, nach dem Erkalten vom Berlinerblau unter dreimaligem Nachwaschen mit natriumsulfathaltigem Wasser abfiltriert. Man versetzt das Filtrat mit viel schwefliger Säure und wenig Kupfersulfat und läßt bei verschlossenem Kolben 24 Stunden stehen, dann filtriert man den (weißen) Rhodanürniederschlag, wäscht ihn drei- bis viermal mit natriumsulfathaltigem Wasser aus und spritzt ihn in ein Becherglas. Man fügt 5 ccm konz. Salpetersäure hinzu und dampft auf dem Wasserbade ein. Die dem Filter anhaftenden Reste des Niederschlags werden mit verdünnter Salpetersäure durch Kochen ausgezogen und zur Hauptmenge gegeben. — Der Trockenrückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen Sodalösung und darauf mit Essigsäure im Überschuß versetzt. Sodann werden 20 ccm  $\frac{1}{2}$ -Jodkaliumlösung zugefügt, die Lösung auf höchstens 100 ccm verdünnt und mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung titriert; 1 ccm entspricht 0,00581 g CNS.

$\beta$ ) Colorimetrische Bestimmung. Angesichts der geringen Rhodanmengen im Gaswasser gibt O. Pfeiffer der colorimetrischen Bestimmung den Vorzug und kommt dabei zu gut übereinstimmenden Werten (vgl. Journ. f. Gasbel. 41, 70; 1898). Mayer - Hempel stellen damit beispielsweise 1,92 g/l fest (als Durchschnitt aus 3 Versuchen), gegen 1,82 g/l mit der Linderschen Jodmethode. — Zum Versuch werden 10 ccm Gaswasser mittels Chlorzinklösung entschwefelt und von Ferrocyansalz befreit, filtriert und auf  $\frac{1}{2}$  l verdünnt. Davon nimmt man 100 ccm (gleich 2 ccm Gaswasser) in ein Colorimeterrohr von etwa 3 cm Weite und 22 cm Höhe, fügt 2 ccm 5 proz. Eisenchloridlösung und 2 ccm Salzsäure hinzu. In ein gleiches Colorimeterrohr gibt man die gleichen Reagenzmengen, verdünnt mit Wasser und läßt aus einer Bürette so viel einer  $\frac{1}{100}$ -Rhodanammonlösung hinzufließen, bis Gleichheit der Rhodaneisentönungen hergestellt ist. 1 ccm Verbrauch entspricht 0,000581 g CNS = 0,000761 g  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

Über die Anwendung der von Feld angegebenen Destillationsmethode (vgl. S. 149) auf Gaswasseruntersuchung vgl. Mayer-Hempel, Journ. f. Gasbel. 51, 408; 1908.

**9. Ferrocyankwasserstoffsäure.** Linder lehnt sich an das Feldsche Verfahren der Cyanbestimmung in Reinigungsmasse (S. 146) an. Mayer-Hempel erkennen das Verfahren als gut an, sie vereinfachen es aber, mit dem Erfolg gleichfalls guter Übereinstimmung der Ergebnisse, indem sie wie folgt arbeiten. 250 bzw. 500 ccm Gaswasser werden in einem zu bedeckenden Becherglas mit Schwefelsäure eben angesäuert und mit Eisenammoniakalaun bis zur dauernden Rotfärbung versetzt. Man erwärmt auf 60°, kühlt wieder ab und sammelt das ausgeschiedene Berlinerblau auf einem Faltenfilter, woselbst es drei- bis viermal mit natriumsulfathaltigem Wasser ausgewaschen wird. Niederschlag samt Filter gibt man in den zur späteren Destillation bestimmten Kolben, gibt 5 ccm 8 n-Natronlauge, später 35 ccm 3 n-Magnesiumchloridlösung hinzu, und verfährt im übrigen genau wie S. 146 beschrieben.

**10. Cyanwasserstoffsäure.** Ihre Anwesenheit in Gaswasser ist nach O. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 41, 69; 1898) zweifelhaft; jedenfalls ist sie nach Carpenter (Journ. of Gaslight, vgl. Journ. f. Gasbel. 49, 1105; 1906) in älterem Gaswasser nicht mehr enthalten. Jedoch erhält man oft meßbare Mengen Cyan durch Destillation mit Bleinitrat nach Feld:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KCN} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2 \text{KNO}_3 + 2 \text{HCN}$ , welchem Verfahren auch Linder und Mayer-Hempel folgen: 250 ccm Gaswasser werden mit einer äquivalenten Menge Bleinitratlösung (20 Proz., berechnet entsprechend  $\text{H}_2\text{S}$  usw.) destilliert, wobei man weiter nach S. 146 verfährt.

Einen Weg zur Überführung der Cyanwasserstoffsäure in Rhodanwasserstoffsäure und colorimetrische Bestimmung in dieser Form (vgl. unter 8), wobei jedoch auf Gegenwart von Ferricyanid zu achten ist, haben Spielmann und Wood (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, II, 257; 1919, nach Journ. Soc. Chem. Ind.) angegeben.

## N. Salmiakgeist, flüssiges Ammoniak.

### I. Auf die Fabrikation Bezügliches<sup>1)</sup>.

#### a) Wirkungswert des Kalkes.

Bei der Verarbeitung von Gaswasser auf Salmiakgeist wird hochwertiger Ätzkalk — aus Marmorkalk mit mehr als 90% CaO — bevorzugt, damit die Koher nicht unnötig belastet und die Kolonnen nicht verstopft werden. Ausschlaggebend ist der Gehalt des gebrannten Kalkes an wirksamen Bestandteilen. Bei der Untersuchung kommt es weniger darauf an, die Gesamtmenge an Calciumoxyd durch vollständige Analyse zu bestimmen (wofür es verschiedene Wege gibt; vgl. auch Bd. I, S. 977 und Bd. II, S. 793), da der Ätzkalk in mehrfacher Form

<sup>1)</sup> Vgl. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 41, 69, 113; 1898; 43, 89; 1900 und 46, 1; 1903.

vorkommen kann, in der er kaum oder nur träge zur Wirkung gelangt. So kann z. B. der durch Wasseranziehung aus der Luft teilweise hydratisierte Ätzkalk seine gesamte Basizität noch besitzen, allein er vermag sie dem Gaswasser gegenüber nicht mehr im vollen Umfange zur Wirkung zu bringen, da er sich beim Ablöschen nicht genügend fein verteilt, und da sich so die kleinen Klümpchen sofort mit einer Hülle von Calciumcarbonat umgeben, wodurch die weitere Wirksamkeit geschwächt oder ganz unterbunden wird.

α) Zur Bestimmung des wirksamen Ätzkalkes wird nach O. Pfeiffer (l. c.) eine größere Durchschnittsprobe des Stückkalkes am besten im Lagerraum selbst (in Anbetracht der Trockenheit desselben) in bohngroße Stücke zerschlagen, etwa mittels einer Betonramme; davon wird das eigentliche Durchschnittsmuster zur Untersuchung im Laboratorium genommen. — Es werden 70 g dieser Probe in etwa  $\frac{3}{4}$  l Wasser geschüttet, das man in einem geräumigen emailierten Kessel mit Deckel zum Kochen erhitzt hat. Die Flamme wird sogleich entfernt, da jetzt die Löschung des Kalkes von selbst vonstatten geht. Wenn sich der Inhalt etwas abgekühlt hat, wird er in eine starkwandige 1-l-Meßflasche gegeben, nach vollständiger Abkühlung zum Liter aufgefüllt und gut gemischt.

Von dieser Kalkmilch wird eine Probe unter Beachtung der folgenden Maßnahmen titriert. Man entnimmt der fortwährend in Bewegung zu haltenden Flasche 20 ccm Kalkmilch mittels einer Pipette, deren Spitze abgeschnitten ist, und deren Marke entsprechend verlegt wurde (s. Bd. I, S. 914, Fig. 1). Die Probe läßt man in ein Bechergläschen fließen und spült die Pipette mit Wasser nach. Dann fügt man so viel Phenolphthaleinlösung hinzu, daß starke Rötung eintritt, und titriert nun unverzüglich mit n-Salzsäure, die man unter stetigem Umschwenken des Becherglases hinzufließen läßt; anfangs rasch, dann langsamer und mehr tropfenweise; bis die Rotfärbung erstmalig verschwindet. Die bis dahin verbrauchte Säuremenge kann als Maßstab gelten für den leichter reaktionsfähigen Kalk; man vermerkt also den Stand an der Bürette. Da die Rotfärbung aber wiederkehrt, so titriert man weiter, indem man je  $\frac{1}{2}$  ccm Säure auf einmal hinzufließen läßt und wartet, bis sich wieder alkalische Reaktion zeigt. Tritt diese zum Schluß auch nach 5 Minuten nicht wieder ein, so gilt die Titration des gesamten wirksamen Kalkes als beendet. Wie leicht nachzurechnen ist, entspricht hier 1 ccm n-Säure gerade 2% Calciumoxyd.

Es wurden beispielsweise auf vorbeschriebene Weise verbraucht: bis zur erstmaligen Entfärbung des Indicators 46,7 ccm n-Salzsäure, bis zur über 5 Minuten anhaltenden Entfärbung desselben 47,6 ccm; es entspricht dies einem Gehalt an

leicht	wirksamem Ätzkalk = 93,4%
gesamtem	„ „ = 95,2%

Je älter der Kalk, um so weiter liegen nach obigem die für leicht wirksamen und gesamten Ätzkalk gefundenen Werte auseinander.

β) Zur genaueren Bestimmung des Ätzkalkes, aber ohne Rücksicht auf dessen größere oder geringere Wirksamkeit, löst O. Pfeiffer 10 g zerkleinerter Kalkprobe in  $\frac{1}{4}$  l kochendem Wasser, das sich im 1-l-Meßkolben befindet. Es wird 5 Minuten lang weiter gekocht, ab-

gekühlt und zur Marke aufgefüllt. Dieser Kalkmilch entnimmt man wie vorhin unter beständigem Schütteln 200 ccm (= 2 g Probe) zur Überführung in einen 250-ccm-Meßkolben, fügt 20 ccm Chlorammonlösung (1:3) hinzu, füllt rasch bis zur Marke auf, verschließt mit einem Kautschukstopfen und schüttelt gelegentlich während mehrerer Stunden, wobei an Stelle des Ätzkalkes Ammoniak in Freiheit gesetzt wird:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{OH}$ . Zur Titration des CaO-Äquivalents verwendet man 100 ccm Filtrat (= 0,8 g Probe); es entspricht dann 1 ccm n-Salzsäure = 3,50% CaO (für die spätere Rechnung ist dieser Gehalt mit *a* bezeichnet, vgl. S. 172).

### b) Bemessung des Kalkzusatzes bei Gaswasserdestillation.

Bei der Destillation des Gaswassers mit Kalk behufs Gewinnung von Salmiakgeist ist der Kalkzusatz derart zu bemessen, daß sämtliche Säureradikale gebunden werden. Bei Rohgaswasser, in dem vorwiegend primäre Ammoniumsalze vorkommen, jedenfalls aber kein freies Ammoniak, würde daher zur Umsetzung eine dem Gehalte an Gesamtammoniak ungefähr äquivalente Kalkmenge erforderlich. In dieser Hinsicht wäre also ein von Knublauch (Journ. f. Gasbel. 26, 584; 1883) vorgeschlagenes Verfahren richtig, wonach der Kalkzusatz mittels eines dem Ammoniakprober Fig. 54 (S. 163) nachgebildeten Zylinders bemessen wird, dessen Gradteilung die für 1 ccm Gaswasser erforderliche Kalkmenge in Kilogramm direkt abzulesen gestattet. Man ist indessen bei der Salmiakgeistfabrikation ziemlich allgemein dazu übergegangen, das Gaswasser vor dem Kalkzusatz vorzuwärmen, was den Zweck hat, einen großen Teil der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs abzutreiben unter relativer Anreicherung des Ammoniaks, das von dem Wasser stärker zurückgehalten wird als die verunreinigenden flüchtigen Säuren. Wie O. Pfeiffer anderwärts gezeigt hat, entweicht hierbei erheblich mehr von diesen sauren Gasen, als zur bloßen Verwandlung der Ammoniaksalze aus primären in sekundäre Verbindungen erforderlich wäre; derart, daß nach geeigneter Vorwärmung tatsächlich ein großer Überschuß von freiem Ammoniak — beiläufig  $\frac{2}{3}$  vom Gesamtgehalt — vorhanden ist, das also zur weiteren Isolierung keinen Kalk mehr bedarf.

α) Berechnung auf Grund der Gaswasseranalyse. Sicheren Aufschluß über die im vorgewärmten Gaswasser noch abzusättigenden Valenzen ergibt nach O. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 41, 69; 1898) die vollständige Analyse. Die anzuwendende Kalkmenge berechnet sich dann einfach nach der Menge des gebundenen Ammoniaks (17 NH<sub>3</sub>: 28 CaO), die z. B. nach dem S. 164 Reihe c, verzeichneten Analysebefunde nur 6,42 g im Liter beträgt (gegen 12,93 g freien Ammoniaks). Man braucht also, wenn z. B. 87 proz. Kalk zur Verfügung steht, theoretisch für 1 cbm dieses Gaswassers  $6,42 \frac{28 \cdot 100}{17 \cdot 87} = 12,2$  kg Kalk. —

Es bedarf jedoch nicht unbedingt der Kenntnis der ganzen Analyse des Gaswassers, um die mit Kalk abzusättigenden Valenzen zu erfahren. Aus einer einfachen Überlegung ergibt sich, daß

- a) je 17 Tl. fixes Ammoniak gebrauchen 28 Tl. Kalk zur Entbindung,  
 b) je 22 Tl. Kohlensäure „ 28 Tl. „ „ Bindung,  
 c) je 17 Tl. Schwefelwasserstoff „ 28 Tl. „ „ Bindung,

wonach sich der Kalkverbrauch für 1 cbm Gaswasser schon an der Hand einer entsprechenden Teilanalyse berechnen läßt. Bestimmt man nämlich und bezeichnet in Prozent: Ng den Gehalt an gesamtem Ammoniak; Ns das schwach gebundene bzw. freie Ammoniak; somit Ng — Ns das fixe Ammoniak; ferner C die Kohlensäure und S den Schwefelwasserstoff; kennt man noch n den Prozentgehalt des Kalkes an wirksamem Ätzkalk, so sind auf je 1 cbm Gaswasser zu geben:

$$\left[ \frac{28}{17} (\text{Ng} - \text{Ns}) + \frac{28}{22} \text{C} + \frac{28}{17} \text{S} \right] \cdot 10 \cdot \frac{100}{n};$$

oder gekürzt und abgerundet<sup>1)</sup>:

$$\left[ 22 (\text{Ng} - \text{Ns} + \text{S}) + 17 \text{C} \right] \frac{75}{n} \text{ kg Kalk.}$$

Diese Berechnung ist den folgenden praktischen Beispielen zugrunde gelegt, wobei zum Vergleich auch der auf Rohgaswasser benötigte Kalk (mit 74% CaO) sich berechnet findet.

	Gaswasser I		Gaswasser II	
	a) Rohgaswasser	b) vorgewärmt	a) Rohgaswasser	b) vorgewärmt
Ammoniak, gesamt (Ng) . . . . .	2,68%	1,97%	2,33 %	2,10 %
„ schwach geb. (Ns) . . . . .	2,38 „	1,75 „	2,10 „	1,92 „
Kohlensäure (C) . . . . .	2,20 „	0,52 „	2,19 „	0,79 „
Schwefelwasserstoff (S) . . . . .	0,15 „	0,06 „	0,186 „	0,113 „
1 cbm Gaswasser braucht Kalk (74%)	47,9 kg	15,2 kg	46,9 kg	20,1 kg
Auf je 1% NH <sub>3</sub> sind erforderlich .	17,9 „	7,7 „	20,1 „	9,6 „

(Aus den für 1% Ammoniak erforderlichen Kalkmengen geht der Vorteil der Vorwärmung gleichzeitig hervor.)

β) Ermittlung des Kalkzusatzes durch Destillationsprobe (O. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 41, 69; 1898). Das einfache technische Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine abgemessene Menge Gaswasser mit einem bestimmten Volumen Kalkmilch von bekanntem Gehalt gekocht wird, bis sämtliches Ammoniak ausgetrieben ist; sodann titriert man den Überschuß an nicht verbrauchtem Ätzkalk mit n-Salzsäure und Phenolphthalein zurück, ganz ähnlich, wie bei der Gehaltsbestimmung des Kalkes nach S. 169, α) verfahren wurde. Zur Ausführung des Versuches bringt man mittels der 20-ccm-Pipette zwei Füllungen Kalkmilch, entsprechend 2,8 g Kalk, in einen Kolben (bei Frekter Titration dieser Probe würde jedem Kubikzentimeter Normal-

<sup>1)</sup> Nach Multiplikation der inneren Glieder des Ausdruckes mit  $\frac{17 \cdot 22}{28}$ , der äußeren mit  $\frac{28}{17 \cdot 22}$ .

säure 1% Calciumoxyd entsprechen). Dann läßt man von der Probe hinzufließen: 25 bis 50 ccm, wenn es sich um Rohgaswasser, 100 ccm, wenn es sich um vorgewärmtes Gaswasser handelt. Man verdünnt den Kolbeninhalt auf etwa 200 ccm und erwärmt unter Umschütteln über freier Flamme, bis das Sieden beginnt. Dann läßt man bei kleiner Flamme  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden lang weiter kochen, bis alles Ammoniak fort ist. Die Flüssigkeit wird jetzt abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit Phenolphthalein bis zur starken Rotfärbung versetzt, worauf man den Kalküberschuß mit n-Salzsäure zurücktitriert. 1 ccm n-HCl = 0,028 (log = 0,44770 — 2) g CaO.

Es wurden beispielsweise bei derartiger Behandlung eines vorgewärmten Gaswassers mit 74proz. Kalk zurückgebraucht: 41,3 ccm n-Salzsäure, entsprechend einem Überschuß von  $41,3 \cdot 0,028 \frac{100}{74} = 1,563$  g Kalk zu 74%. Es waren

angewandt . . . . .	2,800 g Kalk
Überschuß . . . . .	1,563 „ „
somit Verbrauch	<u>1,237 g Kalk;</u>

d. h. auf 1 cbm vorgewärmtes Gaswasser sind 12,4 kg Kalk erforderlich.

Kontrollversuche dieser einfachen Methode neben den unter  $\alpha$ ) bezeichneten Bestimmungsarten haben die Zuverlässigkeit der technischen Untersuchung bestätigt. Beispielsweise wurde die auf 1 cbm eines vorgewärmten Gaswassers nötige Kalkmenge an der Hand der vollständigen Analyse zu 14,3 kg berechnet, auf Grund der Bestimmungen von fixem Ammoniak (Ng—Ns), Schwefel (S) und Kohlensäure (C) nach der auf S. 171 gegebenen Formel zu 14,7 kg und endlich mittels der Destillationsprobe zu 14,4 kg. —

Auch in Anlehnung an die genauere Bestimmung des Gehaltes an Ätzkalk im gebrannten Kalk, nach S. 169, unter  $\beta$ , kann der Kalkverbrauch des Gaswassers bestimmt werden, wenn man sinngemäß so verfährt, daß 200 ccm der Kalkmilchprobe in einem Erlenmeyerkolben mit 20 bis 30 ccm Rohgaswasser oder 50 bis 100 ccm vorgewärmtem Gaswasser unter dauerndem Schütteln, auch beim folgenden Erhitzen bis zum Siedepunkt, vermischt werden. Wenn nach  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  stündigem langsamen Weitersieden alles Ammoniak ausgetrieben ist, so wird die Flüssigkeit abgekühlt, mit 20 ccm Chlorammonlösung und Wasser versetzt und im übrigen wie bei Bestimmung des Ätzkalkes verfahren. Durch Titration von 100 ccm Filtrat erhält

man den Kalküberschuß:  $m$  ccm n · HCl =  $m \cdot 0,028 \cdot \frac{250}{100} = m \cdot 0,07$  g

CaO = Überschuß. Berechnung des Verbrauches an gebranntem Kalk:

Angewandt (z. B. für 100 ccm Gaswasser) 2,00 g Kalk;

Überschuß . . . . .  $m \cdot 0,07 \frac{a}{100}$  ;

Verbrauch somit . . . . .  $200 - m \cdot 0,07 \frac{a}{100}$  g Kalk,

wobei  $a$  den %-Gehalt des gebrannten Kalkes von CaO bedeutet, nach S. 169 unter  $\beta$ .

## II. Reiner Salmiakgeist.

### a) Dichte.

Diese wird nach dem Aräometer angegeben. Salmiakgeist des Handels zeigt etwa das spez. Gewicht 0,91 bei 15° C, entsprechend 25% NH<sub>3</sub>; die officinelle Lösung (Liquor ammonii caustici) vom spez. Gewicht 0,96 enthält etwa 10% NH<sub>3</sub>; stärkster Salmiakgeist, für Eisfabrikation begehrt („Eissalmiak“), wird bis zur Stärke vom spez. Gewicht 0,87 (bei 120° C), entsprechend 38,4% NH<sub>3</sub>, hergestellt.

Die genaueste Bestimmung der spez. Gewichte von reiner Ammoniakflüssigkeit rührt von Lunge und Wiernik her (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 181; 1889) und hat zu folgender Tabelle geführt.

Spezifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C.

Spez. Gew. bei 15°	NH <sub>3</sub> %	1 Liter enthält NH <sub>3</sub> bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°	Spez. Gew. bei 15°	NH <sub>3</sub> %	1 Liter enthält NH <sub>3</sub> bei 15° g	Korrektion des spez. Gew. für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	135,6	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

### b) Anorganische Verunreinigungen.

Als solche kommen in Betracht: Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, wennes bei der Destillation an Kalk fehlte; Chloride, Kalk, die als Bestandteile des Kühlwassers bei undichten Apparaten

zu dem reinen Wasser in den Absorptionsgefäßen gelangt sein konnten; Eisen, Kupfer, in Spuren, schon von der Bereitung des destillierten Wassers herrührend. Man prüft demgemäß der Reihe nach qualitativ mit folgenden Reagenzien: ammoniakalische Bleiacetatlösung, Chlorcalcium, Gemisch von Essigsäure und Silberlösung, Oxalsäurelösung, Schwefelammon, Rhodanammon. Gelegentliches Auftreten von größeren Mengen Eisen ist entweder darauf zurückzuführen, daß durch einen Fabrikationsfehler Schwefelwasserstoff in die Absorptionsgefäße gelangt ist, der die Blechwände angreift; oder es haben nach längerer Betriebsunterbrechung Rostungen stattgefunden, wovon besonders die Versandfässer betroffen werden. Salmiakgeist färbt sich durch Berührung mit Eisenrost erst gelb, später scheidet sich ein Eisenoxyd von nicht näher bekannter Zusammensetzung ab. — Vom Salmiakgeist des Handels kann verlangt werden, daß er von den genannten Verunreinigungen frei ist, daß er somit als „chemisch rein“ gelten kann.

### c) Empyreumatische Bestandteile.

Pyridinartige Körper, die dem Salmiakgeist schlechten Geruch erteilen, auch das mitunter auftretende Nachdunkeln der ursprünglich klaren Flüssigkeit verschulden sollen, fehlen selten vollkommen. Sobald sie in erhöhtem Maße auftreten, muß zur Reinigung der Kohlenfilter der Gewinnungsanlage geschritten werden, die das Empyreuma aus den Ammoniakdämpfen absorbieren. Es erscheint daher schon in dieser Hinsicht eine häufige Prüfung des Erzeugnisses angezeigt.

Durch Eintauchen eines Stückes Filtrierpapier in den zu prüfenden Salmiakgeist kann man nach Verflüchtigung des Ammoniaks den empyreumatischen Geruch wahrnehmen; in kurzer Zeit verfliegt jedoch auch dieser. — Viel deutlicher tritt der Geruch in die Erscheinung, wenn man eine kleine Flüssigkeitsprobe mit Schwefelsäure genau neutralisiert. O. Pfeiffer gibt zu der Probe Lackmustinktur, übersäuert um ein wenig und wirft dann etwas Schlammkreide in die Flüssigkeit, die den Säureüberschuß bindet.

Nach Wittstein (Dingl. polyt. Journ. 213, 512) weist man teerige Stoffe bzw. organische Basen im Salmiakgeist nach durch tropfenweises Hinzufügen desselben zu Salpetersäure, die mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens durch Wasser verdünnt ist. Es tritt eine rosenrote Färbung auf, die jedoch bei weiter fortgesetztem Hinzutropfen bis zur Neutralisation wieder verschwindet.

Zur quantitativen Bestimmung von Pyridin werden nach Pennock und Morton (Chem. Zentralbl. 73, 1, 1180; 1902) 100 ccm der Probe mit Schwefelsäure (1:5) und 1 Tropfen Methylorange unter Kühlung genau neutralisiert. Man destilliert in eine 30 ccm Wasser enthaltende Vorlage, bis sich daselbst nahezu wieder 100 ccm befinden. Das auf 10° abgekühlte Destillat wird mit Phenolphthalein und sodann mit Quecksilberchloridlösung bis zur Entfärbung versetzt und noch weiter mit 4 Tropfen dieser Lösung; es wird dadurch vorhandenes Ammoniak als „Präzipitat“ gefällt. (Phenolphthalein wird nur durch

Ammoniak, nicht durch Pyridin gerötet.) Man filtriert und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Säure; 1 ccm = 0,0079 g Pyridin.

Demgegenüber dürfte die Pyridinbestimmung nach Bayer (Chem.-Ztg. **27**, 66; 1903 und Journ. f. Gasbel. **36**, 513; 1912), nach der überschüssiges Ammoniak als phosphorsaure Ammoniakmagnesia abgetrennt wird, nicht mehr leisten; jedoch sind die Beleganalysen gut. Der Berichtersteller fand nach seinem Verfahren in Rohgaswasser neben 1,342%  $\text{NH}_3$  0,1669 g/l Pyridin; im Kondensat aus einer Ammoniakfabrik neben 23,54%  $\text{NH}_3$  3,1632 g/l Pyridin; in angeblich chemisch reinem Salmiakgeist neben 25,15%  $\text{NH}_3$  0,1754 g/l Pyridin; in technisch reinem Salmiakgeist neben 25,20%  $\text{NH}_3$  0,1063 g/l Pyridin.

Einem Vorschlag von Houghton folgend, will Baessler (Journ. f. Gasbel. **55**, 905; 1912) das Ammoniak zerstören, indem er die Dämpfe einer auf Lackmus neutralisierten Probe durch eine Hypobromidlösung hindurchleitet, dann durch einen Kühler niederschlägt und das verdichtete Pyridin titriert. — Bemerkenswert ist auch ein von Harvey und Sparkes (Journ. Soc. Chem. Ind. **1918**, 14) beschriebener Weg nach dem das Pyridin aus saurer Lösung mit Jod und Kochsalz bereits in der Verdünnung 1:20 000 ausgefällt und schließlich als Sulfat mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge titriert wird.

#### d) Organische Stoffe, außer Pyridin.

Nach Pennock und Morton, a. a. O., werden 10 ccm Salmiakgeist im Erlenmeyerkolben mit 20 ccm  $\frac{n}{50}$ - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 50 ccm Schwefelsäure (1:3) versetzt, 20 Minuten gelinde gekocht und, wenn nötig, auf 50 ccm aufgefüllt. Nach dem Abkühlen wird  $\frac{n}{50}$ -Eisenammonsulfat im Überschuß zugefügt und mit  $\frac{n}{50}$ - $\text{KMnO}_4$  zurücktitriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{KMnO}_4$  werden addiert, Ammoniumferrosulfat und die in einem blinden Versuch gebrauchten Kubikzentimeter  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  abgezogen. Das Ergebnis wird in verbrauchten Kubikzentimetern  $\frac{n}{100}$ - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  für 100 ccm Salmiakgeist angegeben.

O. Pfeiffer hat eine weitgehende Beziehung zwischen Gehalt an organischen Stoffen und Empyreumageruch des Salmiakgeistes festgestellt. Er bestimmt daher die ersteren für die Betriebskontrolle nach einem abgekürzten Verfahren: 10 ccm der Probe werden mit 30 ccm Schwefelsäure (1:5) und 10 bzw. 20 ccm  $\frac{n}{100}$ -Permanganat versetzt, 5 Minuten lang schwach gekocht, mit 10 ccm  $\frac{n}{100}$ -Oxalsäure entfärbt und dann wieder mit Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung nachtitriert. Der gesamte Permanganatverbrauch, vermindert um die 10 ccm Oxalsäure, gilt als Ausdruck für organische Substanz. O. Pfeiffer fand diesen bei Salmiakgeist des Handels zwischen 0,5 und 22 schwankend.

### III. Flüssiges Ammoniak (s. Bd. I, S. 1020).

## O. Ammonsalze.

Die Verarbeitung von Gaswasser, insbesondere von konz. Gaswasser, auf Ammonsalze erfolgt fast ausschließlich in besonderen chemischen Fabriken, mit Ausnahme des schwefelsauren Ammons, das in Gasanstalten und auf Kokereien in großer Menge hergestellt wird, derart, daß die meisten Werke ihre gesamte Gaswassererzeugung auf Sulfat verarbeiten. Von technischen Präparaten kommen in Betracht: Ammonsulfat, Chlorammon, salpetersaures Ammon, Ammoncarbonat, Rhodanammon.

Einige andere Ammonpräparate werden für den Laboratoriumgebrauch in kleineren Mengen hergestellt; so das oxalsaure, chromsaure, vanadinsaure, molybdänsaure, phosphorsaure Salz.

Die Untersuchung der Ammonsalze hat sich in erster Linie auf Ermittlung des Ammoniakgehaltes zu erstrecken, auf den es bei einigen Präparaten allein ankommt, so bei dem zu Dünge zwecken dienenden Sulfat und beim Carbonat. Bei anderen ist auch der Säurebestandteil zu bestimmen, der von Bedeutung ist: beim Nitrat, das zur Herstellung von Sprengstoffen dient, ferner bei dem in der Färberei gebrauchten Rhodansalz und etwa noch beim Chlorid. Bei zerfließlichen oder verwitternden Salzen wird man noch den Feuchtigkeitsgehalt ermitteln.

Um auf die gewöhnlichen Verunreinigungen technischer Präparate zu prüfen — Unlösliches in Wasser, Schwefelsäure oder Salzsäure, Kalk, organische Substanzen —, löst man 50 g in Wasser auf, sammelt das Unlösliche auf einem Filter, das gegen ein gleich schweres zweites Filter tariert ist, und wiegt nach dem Trocknen. Das Filtrat wird zum Liter verdünnt; je 250 ccm dienen zur Bestimmung gelegentlicher Verunreinigungen durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure und durch Kalk. Findet man mehr  $\text{SO}_3$  oder Chlorjon, als das gefundene  $\text{CaO}$  zu binden vermag, so verrechnet man den Überschuß auf Ammonsalz. Umgekehrt würde vorhandener Kalküberschuß als Chlorcalcium bzw. Gips anzusprechen sein. — Ebenfalls 250 ccm der Versuchslösung werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und mit einer etwa 0,1 proz. Permanganatlösung zur Ermittlung der organischen Substanz titriert. Da es nur auf Vergleichswerte ankommt, kann man annehmen, daß 1 Gewichtsteil Permanganat 5 Gewichtsteile organische Substanz oxydiert. — Schließlich ist noch das Augenmerk zu richten auf gewisse spezifische Verunreinigungen der einzelnen Salze, deren Untersuchung auf die wichtigsten Bestandteile im übrigen sich wie folgt gestaltet.

### a) Ammonsulfat (s. Bd. I, S. 937).

Das Salz kommt fast immer in etwas feuchtem Zustand in den Handel, oft auch noch etwas sauer und schwach gefärbt durch Spuren von organischen Basen.

1. Gehaltstabelle der Auflösungen bei 15° C<sup>1)</sup>.

%	Spez. Gew.						
1	1,0057	14	1,0805	27	1,1554	40	1,2284
2	1,0115	15	1,0862	28	1,1612	41	1,2343
3	1,0172	16	1,0920	29	1,1670	42	1,2402
4	1,0230	17	1,0977	30	1,1724	43	1,2462
5	1,0287	18	1,1035	31	1,1780	44	1,2522
6	1,0345	19	1,1092	32	1,1836	45	1,2583
7	1,0403	20	1,1149	33	1,1892	46	1,2644
8	1,0460	21	1,1207	34	1,1948	47	1,2705
9	1,0518	22	1,1265	35	1,2004	48	1,2766
10	1,0575	23	1,1323	36	1,2060	49	1,2828
11	1,0632	24	0,1381	37	1,2116	50	1,2890
12	1,0690	25	1,1439	38	1,2172		
13	1,0747	26	1,1496	39	1,2228		

2. Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden auf einem Uhrglas 2 Stunden lang bei 110° C getrocknet und dann zurückgewogen.

3. Ammoniakgehalt.  $\alpha$ ) Bestimmung nach der Formaldehydmethode (Bd. I, S. 935).

$\beta$ ) Bestimmung durch Destillation erfolgt nach den für Gaswasseruntersuchung S. 161 gegebenen Regeln. Zur Gewinnung einer guten Durchschnittsprobe werden 10 g Sulfat in Wasser gelöst und auf  $\frac{1}{2}$  l verdünnt. Hiervon werden 50 ccm — entsprechend 1 g Substanz — in den Destillationskolben gebracht, etwa um das Dreifache mit Wasser verdünnt und nach Hinzufügen von 2 bis 3 ccm starker Natronlauge destilliert. In der Vorlage befinden sich 20 ccm n-Säure, deren Überschuß nach dem Versuch mit n-Natronlauge zurücktitriert wird. 1 ccm n-Säure = 0,01703 g ( $\log = 0,23121 - 2$ ) NH<sub>3</sub>.

Reines Ammonsulfat enthält 25,78% Ammoniak; 1 g davon braucht daher  $\frac{0,2578}{0,01703} = 15,13$  ccm n-Säure.

$\gamma$ ) Azotometrische Bestimmung nach Knop. Das Wesen dieser Methode nebst Apparat zur Ausführung sind im Bd. I, S. 186 ff. eingehend erklärt worden. Das Ammonsalz wird zersetzt durch unterbromigsaures Alkali, das allen Stickstoff in Freiheit setzt nach der Formel  $3 \text{NaBrO} + 2 \text{NH}_3 = 3 \text{NaBr} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Der gasförmig entwickelte Stickstoff wird als solcher gemessen und auf Normalvolum (nach S. 67) umgerechnet. Unter Berücksichtigung einer Korrektur entspricht 1 ccm des Gases 0,0012505 g N; aus dem Stickstoffgewicht ergibt sich das Ammoniakgewicht durch Multiplikation mit dem Faktor 1,2155. Doch bleibt man nicht selten bei dem Ausdruck des Stickstoffgehaltes, zumal wenn es sich, wie gewöhnlich, um Verwendung des Sulfates als künstlichen Dünger handelt.

Man kann auch die Feststellung des Normalvolumens und die Umrechnung von Volumen in Gewicht vollständig umgehen, indem man neben dem Hauptversuch einen Parallelversuch mit einer Salzlösung

<sup>1)</sup> Lunge und Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, IV. Aufl., II, 111.

von bekanntem Ammoniakgehalt anstellt und nun das Ergebnis der beiden Versuche (während welcher sich natürlich Druck- und Temperaturverhältnisse nicht ändern dürfen) vergleicht. Die Vergleichsflüssigkeit wird hergestellt durch Auflösen von 15,275 g Chlorammon (rein, wasserfrei) in 1 l; 10 ccm davon enthalten 0,04 g Stickstoff, dessen Volumen *A* durch den Parallelversuch zu bestimmen ist. — Zum Hauptversuch werden 20 g der Probe auf 1 l gelöst; davon werden 10 ccm, entsprechend 0,2 g Sulfat, zersetzt; es ergibt sich ein Stickstoffvolumen *B*, aus dessen Vergleich gegen *A* wir das Gewicht erfahren.

Dem Volumen *A* entsprechen 0,04 g Stickstoff, dem Volumen *B* somit  $0,04 \frac{B}{A}$  g.

Beispielsweise ergab der Parallelversuch aus 10 ccm Vergleichslösung, entsprechend 0,04 g Stickstoff, 32,3 ccm Stickstoff. Beim Hauptversuch wurden unter den nämlichen Bedingungen aus 10 ccm Sulfatlösung 30,4 ccm Stickstoff erhalten; letzterem Volumen entsprechen also  $(0,04 \cdot 30,4) : 32,3 = 0,03765$  g Stickstoff, die in 0,2 g Salz enthalten waren; dieses enthält somit  $3,765 : 0,2 = 18,82\%$  Stickstoff.

Reines Ammonsulfat enthält 21,20% Stickstoff.

Neben diesen einfachen und sehr genauen Bestimmungsmethoden des Ammoniaks in seinen Salzverbindungen genügen Literaturhinweise bezüglich der Bestimmung als:

δ) Ammonplatinchlorid (Fresenius, I, 223).

ε) Pikrat (Reichardt, Chem.-Ztg. 27, 979; 1903).

ζ) Ammontrijodat, gewichtsanalytisch oder gasometrisch (Riegler, Zeitschr. f. anal. Chem. 42, 677; 1903).

η) Titrimetrische Bestimmung mit Alkalihypobromit (Rupp und Rößler, Arch. Pharm. 1905, 104).

**4. Schwefelsäuregehalt.** Zu seiner Ermittlung werden 50 ccm der Auflösung, von der auch die Probe zur Ammoniakbestimmung nach 3 (durch Destillation oder azotometrisch) entnommen wurde — entsprechend 1 g Sulfat — mit Baryumchloridlösung ausgefällt. Das Gewicht des Niederschlages von schwefelsaurem Baryum bezeichnet nach Multiplikation mit 34,3 den Schwefelsäuregehalt des Salzes in Prozent. Dieser beträgt in reiner Substanz 60,59%  $\text{SO}_3$ .

**5. Freie Schwefelsäure** bestimmt man in 50 ccm der nämlichen Probeflüssigkeit (entsprechend 1 g Substanz) durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator. 1 ccm Lauge = 0,4904% freie Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Im allgemeinen werden nicht mehr als 1,5% freie Schwefelsäure gefunden, aber selbst 3% werden nicht für schädlich gehalten (Journ. f. Gasbel. 53, 280; 1910).

**6. Glührückstand.** 2 g des Salzes werden in bedecktem Platintiegel vorsichtig verflüchtigt, der Rückstand gewogen.

### b) Chlorammon (Salmiak).

Neben der Bestimmung auf die wesentlichen Bestandteile ist das Salz noch zu prüfen auf Eisen, das im Handelsprodukt nicht selten

vorkommt und demselben schlechtes Aussehen erteilt, sowie seiner Anwendung in der Färberei hinderlich ist.

**1. Gehaltstabelle der Auflösungen bei 15° C** (nach Gerlach; Lunge und Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, IV. Aufl., II, 110).

%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.
1	1,00316	8	1,02481	15	1,04524	22	1,06479
2	1,00632	9	1,02781	16	1,04804	23	1,06754
3	1,00948	10	1,03081	17	1,05086	24	1,07029
4	1,01264	11	1,03370	18	1,05367	25	1,07304
5	1,01580	12	1,03658	19	1,05648	26	1,07575
6	1,01880	13	1,03947	20	1,05929		
7	1,02180	14	1,04225	21	1,06204		

**2. Feuchtigkeit.** 5 g des Salzes werden im tarierten Wägegläschen bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Gewichtsgleichheit getrocknet und zurückgewogen.

**3. Ammoniakgehalt.** Bestimmung nach S. 177. Für azotometrische Untersuchung werden 16 g des Salzes zu 1 l gelöst. — Reines Ammonchlorid enthält 31,83%  $\text{NH}_3$ .

**4. Chlorjon.** Titration desselben mit  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung nach dem Verfahren von Mohr (vgl. Bd. I, S. 169 u. 508). Als Probeflüssigkeit kann die für Ammoniakbestimmung bereitete Auflösung (10: 500) dienen, von der 10 ccm, entsprechend 0,2 g Salmiak, mit Wasser verdünnt werden. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung = 0,003546 g Cl. — Reines Ammonchlorid enthält 66,28% Cl.

**5. Eisenbestimmung:** titrimetrisch mittels  $\frac{1}{100n}$ -Permanganatlösung nach Reduktion einer Probe mit Zink.

**6. Glührückstand:** wie unter a) 6 (S. 178).

### e) Ammoncarbonat.

Je nach dem Sättigungsgrad hat man mit Carbonaten von verschiedenem Kohlensäuregehalt zu rechnen. Divers (Lunge und Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, IV. Aufl., II, 104, nach Journ. Chem. Soc. 8, 171; 1870) unterscheidet neutrales Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$ , halbsaures Salz  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3, \text{H}_2\text{O}$ , saures Salz  $(\text{NH}_4)\text{H}(\text{CO}_3)$ , carbaminsaures Salz  $(\text{NH}_4)\text{CO}_2(\text{NH}_2)$ . Das käufliche kohlen-saure Ammoniak, das Hirschhornsalz des Handels, kann als in der Mitte zwischen den beiden letztgenannten Salzen stehend aufgefaßt werden; es enthält dementsprechend etwa 31% Ammoniak. Ein englisches Produkt, das als Ammonium carbonicum albissimum (modo anglico) im Handel anzutreffen ist, nähert sich mehr der Zusammensetzung des sauren Salzes mit nur 21 bis 23% Ammoniak.

**1. Gehaltstabelle** wässriger Auflösungen von käuflichem kohlen-sauren Ammoniak der Zusammensetzung: 31,3%  $\text{NH}_3$ , 56,6%  $\text{CO}_2$ , 12,1%  $\text{H}_2\text{O}$  nach Lunge und Smith folgt hier aus: „Lunge und Berl, Taschenbuch für die anorganische Großindustrie“, 6. Aufl., S. 281.

Spezifische Gewichte der Lösungen von gewöhnlichem  
Ammoncarbonat bei 15°C.

Densimeter	Grade Baumé	Spez. Gewicht bei 15°	Kohlensaures Ammoniak %	Veränderung des spez. Gew. für ± 1°
0,5	0,6	1,005	1,66	0,0002
1	1,4	1,010	3,18	0,0002
1,5	2,1	1,015	4,60	0,0003
2	2,7	1,020	6,04	0,0003
2,5	3,4	1,025	7,49	0,0003
3	4,1	1,030	8,93	0,0004
3,5	4,7	1,035	10,35	0,0004
4	5,4	1,040	11,86	0,0004
4,5	6,0	1,045	13,36	0,0005
5	6,7	1,050	14,38	0,0005
5,5	7,4	1,055	16,16	0,0005
6	8,0	1,060	17,70	0,0005
6,5	8,7	1,065	19,18	0,0005
7	9,4	1,070	20,70	0,0005
7,5	10,0	1,075	22,25	0,0006
8	10,6	1,080	23,78	0,0006
8,5	11,2	1,085	25,31	0,0007
9	11,9	1,090	26,82	0,0007
9,5	12,4	1,095	28,33	0,0007
10	13,0	1,100	29,93	0,0007
10,5	13,6	1,105	31,77	0,0007
11	14,2	1,110	33,45	0,0007
11,5	14,9	1,115	35,08	0,0007
12	15,4	1,120	36,88	0,0007
12,5	16,0	1,125	38,71	0,0007
13	16,5	1,130	40,34	0,0007
13,5	17,1	1,135	42,20	0,0007
14	17,8	1,140	44,29	0,0007
14,5	17,9	1,1414	44,90	0,0007

**2. Ammoniakgehalt.** Bestimmung nach S. 177. Man kann auch direkt mit Säure titrieren unter Anwendung von Methylorange oder Dimethylamidoazobenzol als Indikator, nach S. 160 unter b). Zum Versuch kommen 50 ccm der Auflösung des Salzes, wie solche zur Destillationsprobe dienen würde (10 g in 500 ccm Wasser), entsprechend 1 g Substanz.

**3. Kohlensäure** ist wie im Gaswasser nach S. 165 zu bestimmen.

**4. Rückstand.** Ein solcher soll sich beim Erhitzen einer Probe auf dem Platintiegel nicht ergeben, worauf qualitativ zu prüfen ist.

**d) Ammonnitrat** (s. Bd. I, S. 796 und Bd. II, S. 1208).

Im Hinblick auf die Verwendung des Salzes für die Sprengstofftechnik kommt außer der Bestimmung des Ammoniakgehaltes noch die der Salpetersäure und auch der salpetrigen Säure, die im Handelsprodukt nicht selten vorhanden ist, in Betracht.

**1. Ammoniakbestimmung** nach S. 177. Reines Salz enthält 21,28%  $\text{NH}_3$ .

**2. Salpetersäure** bestimmt man nach einer der in Bd. I, S. 774ff. beschriebenen Methoden, von denen die am häufigsten angewendeten die von Lunge, Arnd und Schlösing-Grandeau sind. — Reines Nitrat enthält 67,49%  $N_2O_5$ .

**3. Salpetrige Säure.** Die quantitative und zugleich qualitative Bestimmung sehr kleiner Mengen geschieht auf colorimetrischem Wege nach den Bd. I, S. 523 beschriebenen Methoden. Sollten größere Mengen von Nitrit im Ammonnitrat vorkommen, was allerdings nur ganz ausnahmsweise der Fall sein wird, so prüft man das Salz genau wie das Natriumnitrit (s. d.), indem man die wässrige Lösung einer gewogenen Menge der Probe aus einer Bürette in eine mit Schwefelsäure angesäuerte titrierte Lösung von Kaliumpermanganat bis zu deren Entfärbung einlaufen läßt und aus der verbrauchten Menge der Salzlösung auf den Gehalt schließt. Hat man z. B. 10 ccm  $\frac{1}{50}$ n-Permanganatlösung angewendet (die man auf 100 bis 200 ccm verdünnen und auf 30 bis 40° erwärmen muß, damit die Reaktion schnell vor sich geht), entsprechend einer Menge von 0,006405 g  $NH_4NO_2$ , und hat man dafür 48 ccm einer Lösung von 1 g käuflichem Ammonnitrat in 100 ccm Wasser, also 0,48 g des käuflichen Salzes gebraucht, so enthält dieses

$$\frac{0,006405 \cdot 100}{0,48} = 1,33\% NH_4NO_2.$$

### e) Rhodanammon.

Die Gewinnung des Salzes aus gebrauchter Gasreinigungsmasse ist zum großen Teil verdrängt worden durch die synthetische Herstellung, nach der sich Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in alkoholischer Lösung beim Erhitzen im Drucktopf zu Rhodanammon unter Bildung eines sehr reinen Produktes vereinigen. Die Prüfung desselben wird sich in der Regel beschränken auf Feststellung des Ammoniak- und des Rhodangehaltes.

**1. Ammoniakbestimmung** nach S. 177. Bei Anwendung der Destillationsmethode ist Magnesia an Stelle von Alkali zu nehmen, weil letzteres nach des Verf. Beobachtungen auch aus der CNS-Gruppe Ammoniak entwickelt. Reines Salz enthält 22,37%  $NH_3$ .

Nicht anwendbar ist hier für die Bestimmung des Ammoniak- bzw. Stickstoffgehaltes die azotometrische Methode, da nach den Beobachtungen von Donath und Pollak (Journ. f. Gasbel. 40, 417; 1897) bei Gegenwart von Rhodan stets ein größeres Stickstoffvolumen entwickelt wird, als dem Ammoniakgehalt des Salzes entsprechen würde.

**2. Rhodangehalt** (vgl. auch Bd. II, S. 1080ff.). Man ermittelt denselben am einfachsten durch Oxydation einer gelösten Probe mittels Brom, wobei der Schwefel des Rhodans in Schwefelsäure verwandelt wird, um als solche bestimmt zu werden (vgl. Chem.-Ztg. 33, 348; 1909). Zur Ausführung des Versuches verdünnt man 50 ccm der für die Am-

moniakbestimmung hergestellten Auflösung des Salzes, entsprechend 1 g Substanz, mit Wasser im Becherglas, erwärmt und versetzt mit etwas Salzsäure und Baryumchloridlösung, wobei man beobachtet, ob durch etwaigen kleinen Schwefelsäuregehalt Trübung entsteht. In diesem Falle wird filtriert, das klare Filtrat wieder erhitzt und nun tropfenweise mit so viel Bromwasser versetzt, bis ein kleiner Überschuß davon durch Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar wird. Der ausfallende schwefelsaure Baryt wird zur Wägung gebracht. Man erhält durch Multiplikation mit 0,2478 das Gewicht des Rhodans (CNS).

Reines Rhodanammon enthält 76,30% CNS.

---

# Die Industrie des Steinkohlenteers.

Von

**Dr. Heinrich Mallison,**

Prokurist der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Berlin.

(Neubearbeitung des gleichen Abschnittes von Dr. H. Köhler † in der 6. Auflage.)

## A. Das Rohmaterial.

Der Steinkohlenteer entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohle und wird vornehmlich im Kokerei- und Leuchtgasbetrieb als wertvolles Nebenprodukt gewonnen. Erhebliche Mengen, allerdings von anderer Beschaffenheit, werden in der schottischen Eisenindustrie beim Betrieb der Hochöfen mit bituminöser Kohle erzeugt. Auch bei der Herstellung des Generatorgases und bei der pyrogenen Zersetzung von Mineralölen zwecks Herstellung von Ölgas und carburiertem Wassergas fällt Teer an. Besondere Beachtung verdient schließlich der durch Verkokung von Steinkohle bei niederer Temperatur gewonnene Urteer (Tieftemperaturteer).

Man kann demnach das für die Industrie des Steinkohlenteers in Frage kommende Rohmaterial wie folgt einteilen:

- a) Gasanstaltsteer,
- b) Kokereiteer,
- c) Hochofenteer,
- d) Wassergas- und Ölgasteer,
- e) Urteer.

### I. Allgemeine Eigenschaften und Zusammensetzung.

Die Teere sind von ölartiger bis zähflüssiger Beschaffenheit, von brauner bis tiefschwarzer Farbe und besitzen einen eigentümlichen, meist kreosotartigen Geruch. In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen sie erhebliche Verschiedenheiten, die sowohl durch die Natur, als auch durch die Verarbeitungsweise des zur Entgasung gelangenden Rohmaterials bedingt werden.

Die Viscosität der Teere hängt in erster Linie ab von der Höhe der Temperatur, bei der sie entstanden sind, und im Zusammenhang damit von dem Gehalt an freiem Kohlenstoff und an festen Kohlen-

wasserstoff. Constam und Schlaepfer (Zeitschr. d. Ver. dtsh. Ing. 1913, 1715) machen folgende Angaben über Teere verschiedener Herkunft:

Viscosität nach Engler bei	20°	50°	100°
Horizontalretortenteer . . .	42,7 bis 76,5	4,35 bis 25,6	1,46 bis 2,39
Schrägretortenteer . . . . .	23,4 „ 114,7	3,65 „ 8,6	1,46 „ 2,18
Vertikalretortenteer . . . . .	2,5 „ 51,9	1,51 „ 4,12	1,03 „ 1,41
Kammerofenteer . . . . .	7,96 „ 13,46	2,02 „ 2,45	1,18 „ 1,22
Kokereiteer . . . . .	62,1 „ 149,1	4,93 „ 38,4	1,40 „ 1,73
Wassergasteer . . . . .	1,52 „ 4,35	1,15 „ 1,88	1,01 „ 1,22
Ölgasteer . . . . .	1,52	1,15	1,01

Das spezifische Gewicht der Teere ist abhängig von der chemischen Natur ihrer Bestandteile, die ihrerseits wieder durch die bei ihrer Herstellung herrschende Temperatur beeinflusst wird. Die Teere der Gasanstalten und Kokereien, welche spez. Gewichte von etwa 1,06 bis 1,24 aufweisen, enthalten vornehmlich Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe. Dagegen bestehen die Teere, die im Hochofenbetrieb, in den sog. Jameson-Koksöfen, bei dem in England zur Erzeugung rauchloser Kohlen ausgeführten Coalite- und Del Monte-Prozeß und bei der Tieftemperaturverkokung gewonnen werden, in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen aliphatischer Natur neben einem mehr oder weniger hohen Gehalt an homologen Phenolen; die spez. Gewichte dieser Teere liegen unter 1,06. Sie lassen sich nicht zu den gleichen Erzeugnissen wie normaler Gas- oder Kokereiteer verarbeiten.

Über die Schwankungen im spez. Gewicht der Teere gibt die nachfolgende Zusammenstellung Auskunft, der eine große Anzahl von Bestimmungen zugrunde liegt (Constam und Schlaepfer, Zeitschr. d. Ver. dtsh. Ing., 1913, 1661; Lunge-Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak I, S. 217; 1912; F. Fischer, Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle II, S. 216; Watson Smith, Journ. Soc. chem. Ind. 1884, 605):

Urteer . . . . .	0,95 bis 1,06	bei 25°
Hochofenteer . . . . .	0,954	
Coaliteteer . . . . .	1,053 bis 1,070	
Wassergasteer . . . . .	0,968 „ 1,129	
Ölgasteer . . . . .	1,051 „ 1,054	
Kammerofenteer . . . . .	1,064 „ 0,089	
Vertikalretortenteer . . . . .	1,057 „ 1,123	
Schrägretortenteer . . . . .	1,125 „ 1,157	
Kokereiteer . . . . .	1,140 „ 1,182	
Horizontalretortenteer . . . . .	1,156 „ 1,235	

Über die elementare Zusammensetzung verschiedener Teere liegen folgende Analysen von P. Schlaepfer (Journ. of Gas Lighting 118, 297; 1912) vor:

	C	H	O + N	S
Horizontalretortenteer aus Saarkohle . . . . .	92,9%	4,9%	1,7%	0,5%
Schrägretortenteer . . . . .	90,2 „	5,9 „	3,4 „	0,5 „
Vertikalretortenteer aus Ruhrkohle . . . . .	88,0 „	6,8 „	4,7 „	0,5 „
Wassergasteer aus galizischem Öl . . . . .	93,0 „	5,5 „	0,7 „	0,8 „
Ölgasteer . . . . .	92,2 „	6,3 „	1,1 „	0,4 „

Bertelsmann (Lehrbuch der Leuchtgasindustrie I, S. 457) gibt folgende Analysen von Wassergasteer:

	I	II
Sauerstoff . . . . .	1,27 %	2,30 %
Wasserstoff . . . . .	7,41 „	7,08 „
Kohlenstoff . . . . .	91,32 „	90,62 „

Die näheren Bestandteile der bei hoher Temperatur erzeugten Gas- und Kokereiteere sind in der Hauptsache leichte und schwere Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe vom Benzol bis hinauf zum Anthracen und seinen Begleitern, schwere Öle aromatischer Natur, Hydroverbindungen und asphaltartige Stoffe von komplizierter Zusammensetzung. Es finden sich ferner noch darin Phenol und seine Homologen, sowie stickstoffhaltige Körper, wie Amin-, Chinolin- und Pyridinbasen, Nitrile, Carbazole u. dgl., und schwefelhaltige Verbindungen, wie Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Thionaphthen usw.

Die Anzahl der aus Steinkohlenteer isolierten oder mit Bestimmtheit darin nachgewiesenen Körper ist außerordentlich hoch (vgl. Lunge-Köhler, Steinkohlenteer, V. Aufl., S. 221ff.; Kraemer und Spilker in Muspratt, IV. Aufl., Bd. VIII, S. 75ff.). Über die nähere Zusammensetzung seiner Hauptbestandteile, namentlich der schweren Öle und des Pechs, weiß man allerdings noch sehr wenig.

G. Kraemer (Journ. f. Gasbel. 34, 225; 1891) gab im Jahre 1891 für den Teer aus deutschen Gasanstalten, die damals noch ausschließlich mit Horizontal- und Schrägretorten arbeiteten, folgende Zusammensetzung an:

Benzol und Homologe . . . . .	2,50 %
Phenol und Homologe . . . . .	2,00 „
Pyridin- und Chinolinbasen . . . . .	0,25 „
Naphthalin und Acenaphthen . . . . .	6,00 „
Schwere Öle . . . . .	20,00 „
Anthracen, Phenanthren . . . . .	2,00 „
Asphalt (lösliche Bestandteile des Pechs) . . . . .	38,00 „
Kohle (unlösliche Bestandteile des Pechs) . . . . .	24,00 „
Wasser, ammoniakhaltig . . . . .	4,00 „
Gase (Destillationsverlust) . . . . .	1,25 „
	100,00 %

Ein ständiger Bestandteil des Steinkohlenteers ist der sog. freie Kohlenstoff, dessen Vorhandensein in größerer oder geringerer Menge für die Herkunft der Teere kennzeichnend ist. Er entsteht durch die Zersetzung der Kohlegase an den heißen Retorten- und Ofenwänden und muß als eine Verunreinigung des Teeres betrachtet werden, die bei den neueren Entgasungsverfahren fast zum Verschwinden gebracht worden ist.

Das geht aus den nachfolgenden Zahlen hervor, die von Constam und Schlaepfer (a. a. O. S. 1662) an einer großen Anzahl von Teeren verschiedener Herkunft ermittelt worden sind:

	Freier Kohlenstoff
Horizontalretortenteer . . . . .	9,3 bis 27,6 %
Schrägretortenteer . . . . .	10,0 „ 19,3 „
Vertikalretortenteer . . . . .	1,1 „ 5,7 „
Kammerofenteer . . . . .	2,3 „ 3,0 „
Kokereiteer . . . . .	2,2 „ 10,3 „
Wassergasteer . . . . .	0,0 „ 4,0 „
Ölgasteer . . . . .	0,0 „ 4,1 „

Es liegt hier kein reiner Kohlenstoff, sondern ein Gemenge von Kohlenstoff und hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen vor; J. M. Weiss (Chem. Centralblatt 1914, I, 2208) gibt z. B. folgende Elementaranalyse für den mit zahlreichen Lösungsmitteln gereinigten Stoff:

Kohlenstoff . . . . .	89,85 %
Wasserstoff . . . . .	3,30 „
Stickstoff und Sauerstoff . . . . .	4,23 „
Schwefel . . . . .	1,28 „
Asche . . . . .	1,34 „

## II. Kennzeichnung der verschiedenen Teersorten.

Von größtem Einfluß auf die Qualität des Teeres sind die neuerdings erzielten Fortschritte der Leuchtgas- und Kokereiindustrie, die vor allem in der Einführung der Vertikalretorten und Kammeröfen, sowie der heißen Teerwäsche bestehen.

Die früher handelsübliche Qualität wird heute in mehr und mehr zurücktretenden Mengen nur noch in den Gasfabriken alten Systems mit Horizontalretortenbetrieb erzeugt; doch zeigen auch die Teere aus modernen Entgasungseinrichtungen unter sich noch bemerkenswerte Unterschiede.

### a) Gasanstaltsteer.

Von den Gasanstaltsteeren sind die aus Anlagen alten Systems mit Horizontalretorten besonders gekennzeichnet durch einen hohen Gehalt an freiem Kohlenstoff, hohes spezifisches Gewicht und hohe Viscosität. Sie enthalten in der Regel mehr Naphthalin als andere Gasteere und infolge ihrer Dickflüssigkeit schließen sie auch mehr Wasser als jene mechanisch ein. Sie liefern am wenigsten Leicht- und Mittelöle, aber am meisten Pech, dessen Verkokungsrückstand infolge des Gehalts an freiem Kohlenstoff sehr hoch ist. Teere aus Schrägretortenöfen liegen in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen jenen und den Teeren aus Vertikalretortenöfen und Kammeröfen. Diese sind im Gegensatz zu den vorgenannten Teeren nicht von schwarzer, sondern meist von hellerer, schwarzbrauner Farbe infolge ihres geringen Gehalts an freiem Kohlenstoff; sie zeichnen sich ferner durch ein geringes spez. Gewicht und größere Leichtflüssigkeit aus, die zugleich einen geringen Wassergehalt bedingt. Sie liefern am meisten Leicht- und Mittelöle, sehr wenig Naphthalin und den geringsten Destillationsrückstand.

Diese Abweichungen in der Qualität der Teere haben ihren Grund in der je nach dem angewendeten System verschiedenen Entgasungsart der Kohlen. Als Beispiele für diese Unterschiede mögen folgende Zahlen dienen:

W. Allner (Journ. f. Gasbel. 54, 1027; 1911) fand das spez. Gewicht und den Gehalt an freiem Kohlenstoff für Teere aus englischer Kohle wie folgt:

	Vertikalretortenteer	Horizontalretortenteer
Spez. Gewicht . . . . .	1,124	1,246
Freier Kohlenstoff . . . . .	3,65%	28,80%

Im allgemeinen schwankte das spez. Gewicht und der Gehalt an freiem Kohlenstoff bei Horizontalretortenteeren aus verschiedenen Kohlen von 1,160 bis 1,246 bzw. 14,85 bis 39,99; bei Vertikalretortenteeren von 1,091 bis 1,124 bzw. 0,23 bis 4,26.

J. Bueb (Journ. f. Gasbel. 48, 835; 1905) gibt folgende Verarbeitungszahlen für Gasteer aus der gleichen englischen Kohle bei Vergasung in der Dessauer Vertikalretorte und der Horizontalretorte:

	Vertikalretorte	Horizontalretorte
Ammoniakwasser . . . . .	2,17 %	3,50 %
Leichtöl . . . . .	5,85 „	3,10 „
Mittelöl . . . . .	12,32 „	7,68 „
Schweröl . . . . .	11,95 „	10,15 „
Anthracenöl . . . . .	15,96 „	11,54 „
Pech . . . . .	49,75 „	62,00 „
Spez. Gewicht etwa . . . . .	1,1	1,2
Freier Kohlenstoff . . . . .	2 bis 4 %	etwa 20 %

Über eine vergleichende Untersuchung von Vertikalretortenteer, Mondgasteer und Tieftemperaturteer berichtet F. Fischer (Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle, Bd. II, S. 215).

Die Kammerofenteere zeigen im allgemeinen die Eigenschaften der Vertikalretortenteere, besitzen aber in der Regel einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, 5 bis 7%.

#### b) Kokereiteer.

Die Kokereiteere sind besonders gekennzeichnet durch ihren geringen Gehalt an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, die bei ihrer Gewinnung zum großen Teil im Gasstrom weitergeführt und in der sog. Benzolwäsche zur Abscheidung gebracht werden. Sie sind von schwarzer Farbe, etwas dickflüssiger und spezifisch schwerer als die Vertikal- und Kammerofenteere, dagegen ist ihr Gehalt an freiem Kohlenstoff nicht höher, als in diesen Teeren. Die Teere zeigen unter sich Verschiedenheiten, die sowohl mit der wechselnden Bauart der bei ihrer Gewinnung verwendeten Öfen, als auch namentlich mit dem Ofengang und mit der Verschiedenheit in der Natur der Kokskohlen zusammenhängen.

Der Einfluß der Vergasungsart auf die Qualität des Teeres erhellt aus folgendem Versuch, in dem ein und dieselbe Kohle sowohl in der Retorte einer Gasfabrik wie im Ottoschen Koksofen verkocht wurde (Lunge - Köhler, 5. Aufl., Bd. II, S. 172). Die Untersuchung der Teere hatte folgendes Ergebnis:

	Gasteer	Kokereiteer
Wasser . . . . .	2,9 %	2,2 %
Leichtöl bis 200° . . . . .	4,0 „	3,4 „
Anilinbenzol . . . . .	0,92 „	1,1 „
Lösungbenzol . . . . .	0,20 „	0,32 „
Kreosotöl . . . . .	8,6 „	14,5 „
Rohnaphthalin . . . . .	7,4 „	6,7 „
Anthracenöl . . . . .	17,4 „	27,3 „
Reinanthracen . . . . .	0,60 „	0,70 „
Pech . . . . .	58,4 „	44,4 „
Freier Kohlenstoff . . . . .	15 bis 25 „	5 bis 8 „

Spilker (Lunge-Köhler, V. Aufl., I, S. 172) gibt folgende Verarbeitungszahlen für Teere aus Ruhrkohlen in Ottoschen Öfen verschiedener Anlagen, gewonnen in längerer Betriebsperiode:

Spez. Gewicht . . . . .	1,145 bis 1,191	
Wasser . . . . .	2,69	%
Leichtöl . . . . .	1,38	„
Mittelöl . . . . .	3,46	„
Schweröl . . . . .	9,93	„
Anthracenöl . . . . .	24,76	„
Pech . . . . .	56,44	„
Verlust . . . . .	1,34	„
	<hr/>	
	100,00	%

Diese Zahlen darf man als annähernde Mittelwerte auch für Teere aus anderen Koksofensystemen betrachten.

### c) Hochofenteer.

Die Hochofenteere sind für Deutschland von untergeordneter Bedeutung, da sie hier nicht erzeugt werden.

Nach Watson Smith (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 495; Lunge-Köhler, Bd. I, S. 192) liefert der aus schottischen Hochofengasen gewonnene Teer bei der Destillation:

	Vol.-Proz.	Gew.-Proz.	Spez. Gew.
Wasser . . . . .	30,60	32,3	1,007
Öl bis 230° . . . . .	2,91	2,8	0,899
Von 230 bis 300° . . . . .	6,97	7,1	0,971
Von 300° bis zum Erstarren des Destillates . . . . .	13,02	13,5	0,994
Weichparaffin . . . . .	16,75	17,3	0,987
Koks . . . . .	—	21,5	—
Verlust . . . . .	—	5,5	—

Nach diesen seinen Eigenschaften und angesichts seines niedrigen spez. Gewichts ist der Hochofenteer als ein Tieftemperaturteer anzusehen.

Den Hochofenteeren ganz ähnlich verhalten sich auch die Teere aus Gasgeneratoren (vgl. Lunge-Köhler, V. Aufl., Bd. I, S. 185).

### d) Wassergas- und Ölgasteer.

Die Wassergasteere und Ölgasteere können infolge der Verschiedenheit der Temperaturen in den Carburatoren und Retorten mehr oder weniger steinkohlenteerartig sein oder sich in ihren Eigenschaften den Ausgangsölen nähern; sie enthalten nur wenig freien Kohlenstoff, sind dünnflüssig und von geringer Viscosität.

Die Wassergasteere sind von ölartiger Beschaffenheit und brauner Farbe. Sie enthalten meist viel Wasser in emulsionsartiger Bindung, welches ihre Verarbeitung erschwert. Constam und Schlaepfer (a. a. O. S. 1664) geben aus einer großen Reihe von Einzeluntersuchungen folgende Konstanten:

Spez. Gewicht bei 15° . . . . .	0,968 bis 1,129
Wassergehalt . . . . .	0,0 „ 36,6%
Freier Kohlenstoff . . . . .	0,0 „ 4,0 „
Naphthalin . . . . .	0,3 „ 10,0 „
Leichtöl bis 170° . . . . .	1,0 „ 12,0 „
Mittelöl bis 230° . . . . .	6,0 „ 23,0 „
Schweröl bis 270° . . . . .	11,2 „ 24,5 „
Schweröl bis 350° . . . . .	19,3 „ 51,3 „
Rückstand (Pech) . . . . .	18,6 „ 53,3 „

Ein Wassergasteer aus mit russischem Rohöl carburiertem Wassergas besaß nach Mathews und Goulden (Wagners Jahresber. 1892, 78) folgende Zusammensetzung:

Benzol . . . . .	1,19%
Toluol . . . . .	3,83 „
Leichte Paraffine . . . . .	8,51 „
Lösungsbenzol . . . . .	17,96 „
Phenole . . . . .	Spuren
Mittelöle . . . . .	29,44%
Schweröle . . . . .	24,26 „
Naphthalin . . . . .	1,28 „
Anthracen, roh . . . . .	0,93 „
Koks . . . . .	9,80 „
	<hr/>
	97,20%

Wegen seines Gehalts an Paraffinen eignet sich dieser Teer nicht zur Verarbeitung auf Rohprodukte für die Anilinfarbenindustrie.

Die Ölgasteere zeigen in bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit den Steinkohlenteeren, unterscheiden sich von diesen aber durch ihr geringeres spez. Gewicht sowie die nahezu gänzliche Abwesenheit phenolartiger und basischer Bestandteile. Sie sind von gleicher tiefschwarzer Farbe und ähnlichem Geruch wie die Steinkohlenteere, jedoch infolge eines geringeren Gehaltes an asphaltartigen Bestandteilen wesentlich dünnflüssiger.

Constam und Schlaepfer (a. a. O. S. 1666) geben folgende durchschnittlichen Eigenschaften an:

Spez. Gewicht bei 15° . . . . .	1,051 bis 1,069
Wassergehalt . . . . .	0,32 „ 10,31%
Freier Kohlenstoff . . . . .	0,0 „ 4,1 „
Naphthalin . . . . .	0,0 „ 3,1 „
Leichtöl bis 170° . . . . .	2,5 „ 23,0 „
Mittelöl bis 230° . . . . .	11,0 „ 16,0 „
Schweröl bis 270° . . . . .	11,0 „ 19,0 „
Schweröl bis 350° . . . . .	18,0 „ 31,0 „
Rückstand (Pech) . . . . .	31,5 „ 37,0 „

Scheithauer (Fabrikation der Mineralöle 1895, S. 316) gibt folgende Siedeanalyse von Ölgasteer aus Gasöl der sächsisch-thüringischen Braunkohlenindustrie:

Anfang: 70 bis 110°, bis 150° sieden . . . . .	5 bis 10%
150 „ 200° „ . . . . .	5 „ 10 „
200 „ 250° „ . . . . .	20 „
250 „ 300° „ . . . . .	20 „
über 300° „ . . . . .	30 „
Rückstand und Verlust . . . . .	10 „

In einem Ölgasteer gleicher Herkunft fand Würth (Inaug.-Diss. München 1904; Lunge-Köhler, V. Aufl., I, S. 205):

Benzol . . . . .	1,00%
Toluol . . . . .	2,00 „
Xylol . . . . .	1,30 „
Verharzbare Öle unter 150° . . . . .	1,00 „
Öle von 150 bis 200° . . . . .	1,50 „
Öle von 200 bis 300° . . . . .	26,60 „
Öle von 300 bis 360° . . . . .	12,60 „
Naphthalin . . . . .	4,90 „
Rohanthracen . . . . .	0,58 „
Phenole . . . . .	0,30 „
Basen . . . . .	Spuren
Asphalt . . . . .	22,00%
Freier Kohlenstoff . . . . .	20,50 „
Wasser (neutral) . . . . .	4,00 „

Alle übrigen Bestandteile des normalen Steinkohlenteers konnten, mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und Acridin, in diesem Ölgasteer nachgewiesen werden. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff in diesem Teer war mit 20,5% ein auffallend hoher.

#### e) Urteer.

Eine große und steigende Bedeutung gewann in technischer und wissenschaftlicher Beziehung die Erkenntnis, daß die Destillation der Kohle bei wesentlich tieferen Temperaturen als den bisher üblichen, Teere von gänzlich abweichenden Eigenschaften anfallen läßt. Fußend auf den grundlegenden Arbeiten von Börnstein (Journ. f. Gasbel. 49, 627, 648, 667; 1906) gelang es einer Reihe von Forschern, unter denen Pictet und Wheeler (vgl. die Zusammenstellung in Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle, Bd. I, S. 78), Heckel und Roser (Stahl und Eisen 40, 350; 1920) und vor allem F. Fischer mit seinen Mitarbeitern (Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle, Berlin, Verlag von Gebr. Bornträger) zu nennen sind, den sog. „Tiefemperaturteer“ aus der Kohle zu erhalten. Während zunächst mannigfache Namen, wie Primärteer, Tiefemperaturteer, T.-Teer, Halbteer, Kohlenöl usw., in Gebrauch waren, wird jetzt ein derart gewonnener Teer, einem Vorschlage F. Hoffmanns (Chem. Centralblatt 1919, II, 196) folgend, „Urteer“ genannt.

F. Fischer und H. Schrader (Brennstoff-Chemie 3, 37; 1921) haben die Theorie aufgestellt, daß die Steinkohle in der Hauptsache ein Gemisch von Wachsen, Harzen und durch Zersetzung des Lignins entstandenen Huminstoffen sei. Die Kohlenwasserstoffe des Urteers sollen im wesentlichen durch thermische Zersetzung der Wachse und Harze, die Phenole durch Zersetzung des Humusansteils, dem noch die aromatische Natur des Lignins innewohnt, entstanden sein.

Dieser „Lignintheorie“ der Steinkohle stehen Ansichten anderer Forscher gegenüber, welche auch dem Celluloseanteil des Holzes eine Bedeutung für den Bildungsprozeß der Steinkohle zusprechen (vergl. hierzu H. Klever, Zeitschr. f. angew. Chemie 34, 275; 1921, K. G. Jonas, Zeitschr. f. angew. Chemie 34, 289;

1921, E. Erdmann ebenda S. 312). Auch die Frage, ob das Lignin aromatischer Natur ist oder sich aus Furankernen zusammensetzt, ist noch strittig.

Das hervorstechendste Merkmal des Urteers ist der außerordentlich hohe Gehalt an sauren Ölen; die neutralen Anteile sind ausgesprochen aliphatisch, also petroleumartig, während die Phenole aromatischer Natur sind. Die Zusammensetzung des Urteers, insbesondere sein Gehalt an Phenolen, steht in Beziehung zu der Teerausbeute aus der Kohle und ändert sich mit dieser. Je höher die Teerausbeute, desto höher der Phenolgehalt.

Bei Steinkohlen mit 10 bis 12% Teerausbeute hat man einen Phenolgehalt von 35 bis 50% im Teer, und zwar gilt dies für alle Kohlen, seien sie aus Oberschlesien, aus dem Ruhrbezirk oder von der Saar.

Kohlen mit 8 bis 10% Teerausbeute liefern Urteer mit einem Phenolgehalt von rund 25 bis 35%.

Westfälische Fettkohle mit 3 bis 5 $\frac{1}{2}$ % Teerausbeute liefert einen Teer, der 15 bis 25% Phenole enthält. Sinkt schließlich bei der Ruhrfettkohle der untersten Schichten die Teerausbeute auf 1 $\frac{1}{2}$ %, so wird der Phenolgehalt verschwindend klein.

Eine Ausnahme von dieser Regel machen die Cannelkohlen, die trotz hoher Teerausbeute einen Urteer liefern, der arm an Phenolen und reich an Paraffin ist.

Die Gesamtheit der neutralen Kohlenwasserstoffe, so wie man sie aus dem Urteer nach Entfernung der sauren Öle erhält, stellt im großen und ganzen ein Kohlenwasserstoffgemisch vor nach Art des Rohpetroleums, wobei jedoch nicht an ein paraffinisches Erdöl, wie es die pennsylvanischen Felder liefern, zu denken ist, sondern an eine Art russisches Naphthenpetroleum.

Der in England im großen Maßstabe gewonnene Mondgasteer ist nach F. Fischer (Abhandl. zur Kenntnis der Kohle Bd. II, S. 220) ebenfalls als ein Urteer anzusprechen, der jedoch infolge Fehlens der niedrig siedenden Bestandteile eine bedeutend höhere Konsistenz besitzt als normaler Urteer.

Der Teer aus den in England hin und wieder betriebenen Jameson-Öfen enthält kein Benzol, sehr wenig Toluol und etwas mehr Xylol. Der größte Teil seiner Destillate besteht aus zwischen 250 bis 350° siedenden, der Fettreihe angehörigen Ölen; die höchstsiedenden, den Anthracenölen entsprechenden Fraktionen scheiden festes Paraffin ab. Naphthalin und Anthracen sind nicht vorhanden, dagegen viel saure Öle, welche aber kein Phenol enthalten und dem Holzteerkreosot ähneln (vgl. Lunge-Köhler Bd. I, S. 172). Auch dieser Teer ist daher, ebenso wie die bei dem Coalite- und Delmonteprozess entfallenden Teere, eine Art Urteer (vgl. Bertelsmann, Journ. f. Gasbel. 63, 493; 1920).

Steinkohlenurteer ist nach F. Fischer (Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle Bd. II, S. 215) ein dunkelbraunes, in dünner Schicht goldrotes bis portweinfarbenes Öl. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; seine Leichtflüssigkeit wird höchstens durch geringe Paraffin-

ausscheidungen etwas beeinträchtigt. Sein spez. Gewicht bei 25° liegt in den Grenzen 0,95 bis 1,06. In frischem Zustande riecht er stets nach Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, keinesfalls darf er nach Naphthalin riechen.

Die Viscosität bei 50° beläuft sich auf etwa 3,4° E; der Heizwert schwankt je nach der Höhe des Gehalts an sauren Ölen und beträgt etwa 9800 WE.

Kennzeichnend ist ferner das Fehlen von Naphthalin, der geringe Pechgehalt und das reichliche Vorhandensein von viscosen Ölen. Der Gehalt eines guten Urteers an Phenol beträgt etwa 0,06%, der Gehalt an Kresol etwa 1 bis 2% vom Gesamtgewicht des Teeres. Von den Kresolen ist das Parakresol nur in verschwindend geringer Menge vorhanden, etwas reichlicher dagegen das Orthokresol. Die überwiegende Menge der Kresole macht das Metakresol aus. Die Verteilung der Isomeren liegt bei dem Urteer also etwas anders als bei dem gewöhnlichen Teer; die Gesamtmenge an Kresolen ist aber im gewöhnlichen Gasanstaltsteer und im Urteer ziemlich gleich.

Nach den vorliegenden Untersuchungen entspricht der Gehalt an Xylenolen ungefähr dem an Kresolen. Über die Hauptmenge an höheren Homologen der Phenole ist noch nichts bekannt. Nachgewiesen wurde  $\frac{1}{4}$ % des Gesamtteers an Brenzcatechin.

F. Fischer (Über die Mineralölgewinnung bei der Destillation und Vergasung der Kohlen; Verlag von Gebr. Borntraeger, Berlin 1918) gibt für einen aus Gasflammkohle in einer Ausbeute von 10% gewonnenen Urteer folgendes Schema, aus dem die eigenartige Zusammensetzung klar hervorgeht:

Siedegrenze

		10 % neutr. Harze (paraffinhaltig)	10 % saure Harze
	1,5 % Paraffin	15 % viscoses Öl	33 % höhere Phenole
ca. 300°		12,5 % nichtvisc. Öle (Brennöle)	1,2 % Kresole
ca. 200°		10 % Teerbenzin	

Je nach der Aufarbeitungsweise wechseln die aus Urteer erhaltenen Erzeugnisse nach Menge und Qualität. Dies erhellt aus den folgenden drei Tabellen F. Fischers (a. a. O.):

A. Aufarbeitung durch gewöhnliche Destillation ohne jede chemische Behandlung.

	% des Teeres	Siedegrenzen
Zündöl . . . . .	26,0	bis 220°
Motorenöl . . . . .	22,0	220 „ 300°
Phenolhaltiges Schmieröl . . . . .	22,0	300 „ 325°
Festes Paraffin . . . . .	0,5	
Pech . . . . .	22,5	über 325°

Es werden auf diese Weise nur verhältnismäßig rohe Produkte erhalten, die wertvollsten Bestandteile, die viscosen Schmieröle, werden bei dieser Art von Destillation zerstört.

B. Aufarbeitung durch gewöhnliche Destillation und chemische Behandlung.

	% des Teeres	Siedegrenzen
Teerbenzin . . . . .	5,0	bis 150°
Solaröl . . . . .	5,5	150 „ 220°
Putzöl . . . . .	1,0	220 „ 250°
Gasöl . . . . .	8,8	250 „ 300°
Neutrales Schmieröl . . . . .	6,0	300 „ 325°
Paraffin . . . . .	0,5	
Pech . . . . .	37,0	
Phenole . . . . .	24,0	200 „ 325°

Auf diese Weise werden schon wertvollere Produkte erhalten, wie Benzin, Leuchtöl und neutrales Schmieröl. Doch ist des letzteren Menge noch klein, da die hochviscosen Schmieröle, die im Urteere vorhanden sind, die Destillation bei gewöhnlichem Druck nicht aushalten; sie erfordern Einhaltung niedriger Temperaturen durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder im Vakuum.

C. Aufarbeitung durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und chemische Behandlung.

	% des Teeres	
Kohlen- wasser- stoffe {	Teerbenzin (bis 200° siedend) . . . . .	10,0
	Brennöl . . . . .	12,5
	Schmieröl . . . . .	15,0
	Paraffin . . . . .	1,5
	Neutrale Harze . . . . .	10,0
Phenole {	Carbolsäure . . . . .	0,06
	Kresole (hauptsächlich Meta-) . . . . .	1,2
	Brenzcatechin . . . . .	0,2
	Anderere Phenole . . . . .	33,0
Basen. . . . .	Saure Harze . . . . .	10,0
		1,0

Hier beträgt die Ausbeute an neutralem Schmieröl 15% statt wie oben 6% des Teeres aus dem bereits erwähnten Grunde. Statt des Peches treten destillierte Produkte auf, neutrale und saure Harze und eine größere Ausbeute an Paraffin.

### III. Untersuchung der Rohteere.

Die Untersuchung erstreckt sich auf die Entnahme der Durchschnittsprobe, die Bestimmung des spez. Gewichts und des Gehalts an Wasser, freiem Kohlenstoff, Naphthalin, Anthracen, Asche und Schwefel, sowie die Ausführung einer Probedestillation.

**a) Probenahme** (vgl. Bd. I, S. 19).

Die Probenahme ist wegen des wechselnden Wassergehalts des Teeres von größter Wichtigkeit für den Käufer und Verkäufer. Das Wasser kann teils in emulgierter Form, teils als Schicht abgeschieden vorhanden sein.

In Teerdestillationen (Senger, Journ. f. Gasbel. 45, 841; 1902) und auch in Gasfabriken (J. Becker, Posts Chem.-techn. Analyse, 3. Aufl., I. Bd., S. 262) bedient man sich dazu eines Senkhebers, bestehend aus einem 4 bis 5 cm weiten, beiderseits offenen Rohr von entsprechender Länge, das durch einen an einer Führung befestigten Pfropfen am unteren Ende verschließbar ist (vgl. Fig. 1). Man taucht den Heber, am besten an mehreren Stellen des den Teer enthaltenden Gefäßes, bei geöffnetem Pfropfen langsam bis auf den Grund und zieht ihn dann am Griff des Verschlusses wieder heraus, wobei sich das untere Ende des Hebers schließt. Nach jedesmaligem Abstreichen des an der äußeren Rohrwandung haftenden Teeres und Wassers läßt man den Inhalt des Hebers in ein gemeinschaftliches Sammelgefäß von entsprechender Größe ab. Die gezogene Durchschnittsprobe wird darauf durch Rühren oder Schütteln sorgfältig gemischt.

Nach Jayne (Lunge - Köhler S. 509) geschieht die Probenahme bei Bezug des Teeres in Zisternenwagen oder Tankbooten am sorgfältigsten mittels eines kleinen Hahnes an der Entleerungs- oder Pumpleitung, durch den man während des Pumpens des Teeres oder des Leerlaufens der Zisternen (oder auch beim Füllen der Transportgefäße aus dem Teerbassin) fortwährend einen dünnen Strahl von Teer in ein Auffangegefäß laufen läßt. Die so erhaltene Menge wird nach tüchtigem Mischen sofort in weithalsige Flaschen gefüllt und zur Wasserbestimmung verwendet.

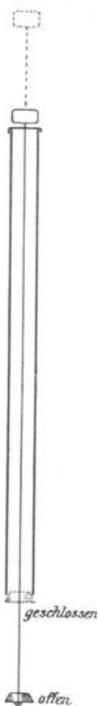


Fig. 1.  
Probennahmer.

Hat man die Aufgabe, aus einem Lager- oder Mischtank eine Durchschnittsprobe zu entnehmen, so kann man so vorgehen, daß die Proben in genügender Zahl aus verschiedenen Tiefen entnommen werden. Man bedient sich in diesem Falle am besten kleiner, mit Blei beschwerter und dicht zugestöpselter Flaschen, die man bis zu einer bestimmten Tiefe in die Flüssigkeit eintauchen läßt, worauf dann der Stöpsel mittels eines Riemens gelöst wird. Aus den gesammelten Einzelproben entnimmt man nach gutem Durchrühren die Laboratoriumsproben. Ist der Querschnitt des Flüssigkeitsbehälters, z. B. bei zylindrischen Kesselwagen, in bezug auf die Höhe des Flüssigkeitsspiegels verschieden, so entnimmt man die Proben aus der Nähe des Bodens, der Mitte und der Oberfläche und mischt diese Proben bei einem Kesseldurchmesser von etwa 1,8 m im Gewichtsverhältnis 11 : 25 : 11, bei 2,1 m Durchmesser 1 : 2 : 1, bei 2,4 m Durchmesser 1 : 3 : 1. Diese Ziffern stellen Erfahrungszahlen vor. Ist freies Wasser in größerer Menge vorhanden, so bestimmt man es für sich und trägt Sorge, daß es in keine der Einzelproben hineingelangt.

## b) Bestimmung des spez. Gewichts.

Zur Bestimmung des spez. Gewichts des Rohteers ist eine vorherige Beseitigung des mechanisch beigemengten Wassers erforderlich. Man führt diese aus, indem man in einem großen, bedeckten Becherglas den Teer während 24 Stunden in warmes Wasser (nicht über 50°) stellt, worauf sich das Wasser an der Oberfläche abscheidet und durch Abgießen sowie Betupfen mit Filtrierpapier entfernt werden kann.

Die Anwendung des Aräometers zur Bestimmung des spez. Gewichts des Teers gibt erfahrungsgemäß keine zuverlässigen Werte, wenigstens nicht bei einer Temperatur von 15°. Lunge (Zeitschr. f. angew. Chemie 7, 449; 1894) hat einen kleinen Apparat angegeben, der ganz genaue Werte gibt und sich leicht aus den im Handel erhältlichen Wägegläschen herstellen läßt, indem man in den Glasstopfen des Gläschens *A* (siehe Fig. 2) einfach einen von oben nach unten durchgehenden Kerb *a* von etwa 2 mm Breite und Tiefe einfeilt. Bei der Bestimmung des spez. Gewichts des Teers mit diesem Apparat verfährt man wie bei der Bestimmung des spez. Gewichts fester Körper. Zuerst bestimmt man ein für allemal das Eigengewicht des Gläschens (*a*) und sein Gewicht nach Füllung mit Wasser von 15° (*b*). Dann trocknet man es aus, gießt beliebig viel Teer hinein, etwa bis zu  $\frac{2}{3}$  der Höhe, und stellt das Glas mit abgenommenem Stopfen 1 Stunde in heißes Wasser, bis alle Luftblasen aus dem dann ganz dünnen Teer entwichen sind. Nun läßt man erkalten und wägt das Glas + Teer (*c*). Hierauf füllt man mit Wasser auf, setzt den Stopfen auf, entfernt das aus dem Kerb des Stopfens austretende Wasser, läßt in einem größeren Gefäß mit Wasser von 15° stehen, trocknet außen ab und wägt wieder (*d*). Das gesuchte spez. Gewicht des Teers ist dann

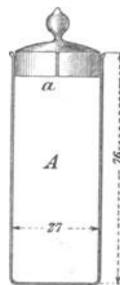


Fig. 2.  
Wägegläschen zur Bestimmung des spez. Gewichts.

$$\frac{c - a}{b + c - (a + d)}$$

Church (Lunge - Köhler S. 505) destilliert 300 bis 400 g des Teeres aus einer kleinen Kupferblase bis auf 170° Dampftemperatur, trennt das übergegangene Gemisch von Wasser und Öl im Scheidetrichter und vereinigt das Öl wieder sorgfältig mit dem Blasenrückstand nach erfolgter Abkühlung. Mit dieser Mischung bestimmt er das spez. Gewicht nach der von Lunge angegebenen Methode. Für ganz rohe Bestimmungen benutzt er die Spindel bei beliebiger Temperatur und rechnet das gefundene spez. Gewicht auf die Normaltemperatur von 15,5° um, indem er der gefundenen Zahl für jeden Grad über 15,5° 0,000 685 hinzuaddiert, für jeden Grad unter 15,5° dagegen 0,000 038 davon in Abzug bringt.

Nach J. M. Weiß (Brennstoff-Chemie 1, 27; 1920) ist in Amerika auch folgende Methode zur Bestimmung des spez. Gewichts von Teer üblich. Ein kleiner Platintiegel von 2 cm Durchmesser und etwa 1,2 cm Höhe wird ausgeglüht und nach Abkühlung mit einem gewachsenen Faden an einer analytischen Wage befestigt. Man bestimmt

sein Gewicht in Luft und in frisch destilliertem Wasser von 15°, desgleichen sein Gewicht + Teer in Luft und Wasser von 15°.

Wenn

$a$	=	Gewicht des Tiegels in Luft,
$b$	=	„ „ „ in Wasser von 15°,
$c$	=	„ „ „ + Teer in Luft,
$d$	=	„ „ „ + Teer in Wasser von 15°

ist, dann ist das spez. Gewicht des Teers bei 15° C =

$$\frac{c - a}{(c - a) - (d - b)}$$

Die Methode soll auf 3 Einheiten der 3. Dezimale genaue Ergebnisse liefern.

### c) Bestimmung des freien Kohlenstoffes.

Die Bestimmung des freien Kohlenstoffes im Teer ist wichtig für die Beurteilung seiner Verarbeitungsfähigkeit und die Beschaffenheit des daraus erhältlichen Pechs. Es sind eine Reihe von Verfahren für die Ausführung vorgeschlagen worden, z. B. von Kraemer (Journ. f. Gasbel. 30, 849; 1887), Köhler (Dinglers polytechn. Journ. 270, 233), Hodurek (Österr. Chem.-Ztg. 1904, 368).

Nach Kraemer und Spilker (Muspratts Chemie, IV. Aufl., 8, S. 3) ist die für die Praxis bequemste Methode die folgende: Man erwärmt in einem Schälchen 1 g des Teers mit 5 g Anilin und gießt die dünnflüssige Masse auf einen unglasierten, gebrannten Porzellanteller, welcher die löslichen Bestandteile des Teers samt dem Anilin aufsaugt und den ungelösten, freien Kohlenstoff als blättrige Masse zurückläßt. Der Rückstand im Schälchen wird mit 2 g Pyridin nachgespült, welches gleichzeitig das schwerflüchtige Anilin aus dem Kohlenstoffkuchen entfernt. Dieser wird ohne Verlust vermittelt eines kleinen Holzspatels auf ein tariertes Uhrglas gebracht und nach mehrstündigem Trocknen im Wasserbadschrank gewogen. Vgl. „Glückauf“ 1906, Heft 15.

Ein Schnellverfahren zur Bestimmung des freien Kohlenstoffes, das sich auf die Beziehungen zwischen dem spez. Gewicht eines Teeres und dessen Gehalt an freiem Kohlenstoff gründet und sich in einer großen Anzahl von Versuchen bewährt haben soll, beschreiben Warnes (Journ. of Gas Lighting 1910, 132) und Hooper (ebd. 1911, 100). Es muß jedoch bezweifelt werden, daß die Beziehungen zwischen dem spez. Gewicht der Teere und ihrem Kohlenstoffgehalt in allen Fällen so bestimmte sind, daß sie zur Bestimmung des freien Kohlenstoffes mit Sicherheit verwendet werden können.

Eine Standardmethode zur Bestimmung des freien Kohlenstoffes im Teer hat Weiß (Chem. Centralblatt 1914, I, 2208) ausgearbeitet. Er behandelt 5 bis 10 g des Materials nicht länger als 30 Minuten mit Toluol auf dem Wasserbade, dekantiert, wäscht mit heißem Toluol und extrahiert mit Benzol. Ein hierzu geeigneter Apparat ist im Chem. Centralblatt 1912, II, 1889 beschrieben.

Eine Veröffentlichung von Spielmann (Sitzung der Soc. Chem. Ind. vom 5. Mai 1919), der zum Zwecke der Untersuchung des freien Kohlenstoffs folgende Lösungsmittel allein oder nacheinander benutzt hat: Benzol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Äther, Chloroform, Xylol, Pyridin und ein neutrales Teeröl, kann nur erwähnt werden.

Hodurek (Mitteilungen des Instituts für Kohlenvergasung, Wien, I, 9, 19, 28; 1919) weist darauf hin, daß von der Größe des Kohlenstoffgehalts nicht nur die Ausbeute an Pech abhängig ist, sondern auch die Qualität des letzteren in bezug auf Aussehen (glänzend oder matt!) und Bindekraft, sowie die Zähflüssigkeit des Teeres, seine Neigung zum Übersteigen bei der Destillation und die Verwendbarkeit zur Lack-erzeugung. Der Besitz einer wirklich zuverlässigen und genauen Bestimmungsmethode ist daher wertvoll. Es ist zu unterscheiden zwischen dem wirklich vorhandenen „freien Kohlenstoff“, den Hodurek mit „C I“ bezeichnet, und den bituminösen Begleitern, mit denen der freie Kohlenstoff bei Zusatz bestimmter Lösungsmittel zusammen ausfällt. Diese bituminösen Begleiter, deren Menge je nach Art und Menge des angewendeten Lösungsmittels in wechselnder Höhe gefunden wird, bezeichnet Hodurek mit „C II“.

Bei der Prüfung verschiedener Lösungsmittel auf ihr Verhalten gegen C II wurde gefunden, daß Alkohol, Methylalkohol, Benzin, Petroleum, Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin, Äther, Aceton und Eisessig C II aus dem Teer ausfällen, während Anilin, Chinolin, Phenol, Kresole, Naphthalinöl, Anthracenöl und schweres Braunkohlenteeröl eine Fällung nicht bewirken. Diese Feststellungen wurden mit einem durch Filtration von C I vollständig befreiten Teer gemacht.

C II ist schmelzbar und zeigt beim Wiederfestwerden große Bindekraft; daher ist nicht nur die Kenntnis des Gehalts an C I, sondern auch an C II für Brikettierungszwecke wichtig. Der Gehalt an C I läßt sich auf indirektem Wege dadurch genau bestimmen, daß man zunächst die Summe von C I + C II durch Fälln mit Benzol feststellt; zur Bestimmung des Gehalts an C II filtriert man eine andere Teerprobe und erhält aus dem von C I befreiten Filtrat durch Fällung mittels Benzol eine Ausscheidung von C II. Die Differenz: C I + C II — C II ergibt den suspendierten oder „freien“ Kohlenstoff C I.

Die Bestimmung wird somit folgendermaßen ausgeführt: 5 g Rohteer werden mit 200 ccm Benzol vermischt; die Mischung wird zum Kochen erhitzt, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert und der Filtrerrückstand mit 100 ccm heißem Benzol nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Andererseits werden 5 g filtrierter Teer in gleicher Weise mit 200 ccm Benzol behandelt. Der Gewichtsunterschied ergibt den Gehalt an C I.

Beispielsweise fand Hodurek bei der Untersuchung eines Teeres der Zeche Karolinenglück nach den verschiedenen, für die Bestimmung des freien Kohlenstoffs vorgeschlagenen Methoden folgende Werte:

1. nach Hodurek . . . . .	1,50% C
2. Extraktion mit Benzol . . . . .	6,80 „ C
3. Extraktion mit Benzol und Toluol . . . . .	4,90 „ C
4. Extraktion mit der 40fachen Menge Xylol nach Krämer . . . . .	4,40 „ C
5. Extraktion mit der 2 $\frac{1}{2}$ fachen Menge Eisessig und Toluol, dann Benzol . . . . .	4,60 „ C
6. Nach der Anilin-Pyridin-Methode von Krämer und Spilker . . . . .	3,74 „ C.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, daß nach den früheren Methoden stets ein wechselndes Gemisch von C I und C II gefunden wurde, daß dagegen Hodureks Methode einen bestimmten Wert für den Gehalt an C I liefert.

Hodurek kommt auf Grund der vergleichenden Untersuchung einer großen Anzahl von Kokerei- und Gasteeren zu der Feststellung, daß beim Kokereiteer der Gehalt an C I stets größer ist als der an C II; bei Gasteer ist das Verhältnis umgekehrt. Dies ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung:

	C I + C II	C II	C I
Westfälischer Kokereiteer (Karinenglück). . . . .	6,8%	5,3%	1,5%
Gasteer von Dortmund . . . . .	21,7 „	5,6 „	16,1 „

Obleich im allgemeinen für technische Vergleichszwecke die Beibehaltung der überall eingeführten Anilin-Pyridin-Methode von Krämer und Spilker zu empfehlen ist, wird man sich in besonderen Fällen, wo es auf die genauere Kennzeichnung und Wertbestimmung eines Teeres ankommt, mit Vorteil der Hodurekschen Arbeitsweise bedienen können.

#### d) Bestimmung des Wassergehalts.

Die Rohteere gelangen meist in Kesselwagen oder Tankkähen, seltener in Fässern in den Teerdestillationen zur Anlieferung. In der Regel hat sich schon während des Transports ein Teil des suspendierten Wassers auf der Oberfläche (bei spezifisch leichten Öltereeren u. U. am Boden) abgeschieden, dessen Schichthöhe mit einem gläsernen Stechheber zur Berechnung der Menge festgestellt werden kann. Bei Gas- und Kokereiteeren wird in der Regel ein Gesamtwassergehalt von 5% zugelassen.

In den Teerdestillationen ist zur Wasserbestimmung eine dem Großbetriebe nachgebildete Methode üblich, die E. Senger (Journ. f. Gasbel. 45, 841; 1902) wie folgt beschreibt: 0,5 kg der in einem geräumigen Mörser gut durchgemengten Probe werden in einer ca. 1 l fassenden Kupferblase von 12 cm Höhe und 13 cm Durchmesser destilliert; der Deckel ist der besseren Reinigung des Ganzen wegen abnehmbar und wird mit 4 bis 6 Klammern (siehe Fig. 3) befestigt. Zwischen Blase und Deckel befindet sich als Dichtung ein Papp- oder Asbestring, der noch zweckmäßig mit einem Kitt aus Leinöl und Kreidepulver bestrichen wird. Die Blase hängt in einem Ofen von Eisenblech, welcher oben einen doppelten Mantel und unten eine Tür sowie Öffnungen für den Luftzutritt besitzt.

Die Erwärmung erfolgt zunächst bis zur vollständigen Vertreibung des Wassers durch das um den oberen Teil der Blase gelegte (nach innen mit Öffnungen versehene) Gasrohr. Ein Erhitzen der Blase von unten ist während der Destillation des Wassers nicht nötig; erst dann, wenn man weiter Mittelöl, Schweröl usw. bestimmen will, wird durch die Tür ein Bunsenbrenner eingeführt und von nun an nur von unten gefeuert.

Man destilliert (zur Wasserbestimmung) so weit, bis das übergehende Öl frei von Wassertropfen ist, was bei ca. 200° C eintritt. Das Destillat wird in einem Meßzylinder aufgefangen und das Resultat direkt abgelesen. Sollte die Marke infolge von Krystallausscheidung nicht ablesbar sein, so filtrierte man das Wasser durch ein möglichst kleines, angefeuchtetes Filter in einen zweiten Zylinder ab. Der Versuch läßt

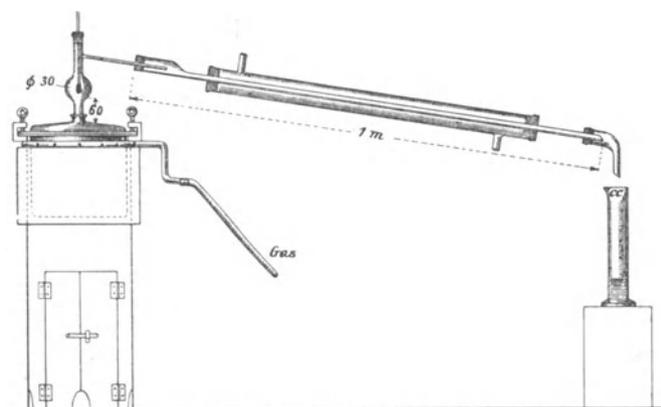


Fig. 3. Destillationsapparatur zur Wasserbestimmung.

sich bequem in  $\frac{3}{4}$  Stunden ausführen und bedarf, da ein Übersteigen des Teeres dabei vermieden wird, keiner besonderen Beaufsichtigung.

Für Gasanstalten hat Becker (Journ. f. Gasbel. 45, 764; 1902) eine auf dem Prinzip der Vakuumdestillation beruhende Arbeitsweise vorgeschlagen:

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Rundkolben *a* (Fig. 4) von 4 bis 5 l Inhalt mit Destillationsaufsatz *b*, einem Liebigkühler *c* (1 m lang), einem Schlangenkühler *d*, der in die Vorlage *e* mündet, der kräftigen Wasserstrahlluftpumpe *p* und dem Manometer *m* mit Quecksilbergefäß *p*. Zwischen Manometer *m* und Pumpe *p* ist eine dreifach tubulierte Wulffsche Flasche *n* eingeschaltet. Die links der Linie *i* *i*<sub>1</sub> befindliche, in jedem Laboratorium sowieso vorhandene Apparatur ist in einem Winkel von 90° gegen die Apparatur rechts der Linie *i* *i*<sub>1</sub> aufgestellt, so daß das Manometer *m* an der Wand, das Becken *o* in der Mitte des Tisches und Kühler, Kühlschlange, Vorlage *e* am Rande des Arbeitstisches stehen.

Zur Durchführung der Destillation verbindet man den in einem Sandbad stehenden, mit etwa 1 kg Teer beschickten Rundkolben mit Kühler *c* und erhitzt ihn solange bei geöffnetem Hahn *k* und geschloss-

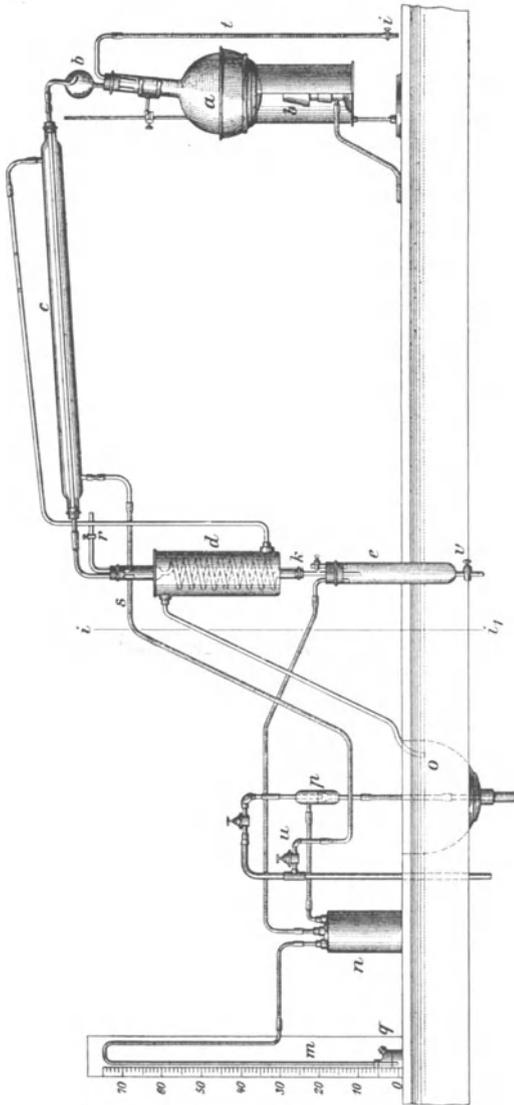


Fig. 4. Vakuumdestillations-Apparatur zur Wasserbestimmung.

senem Quetschhahn *i*, bis der Teer ins Kochen gerät und sich Kondensat im Tropfenfänger zeigt. Dann schließt man *k*, setzt Kühler und Saugpumpe in Tätigkeit und destilliert bei einem Vakuum von etwa 400 mm, das man gegen Schluß der Destillation auf 700 mm steigen läßt.

Der Teer steigt oft bis zum Hals des Kolbens, kann aber durch kurzes Öffnen des Quetschhahns *i* durch einströmende Luft niedergeschlagen werden. Man setzt die Destillation bei erhöhtem Vakuum bis zu Ende fort, löscht die Flamme, öffnet den Quetschhahn *i* und stellt auch nach einigen Minuten die Vakuumpumpe ab. Das Destillat hat sich in der Vorlage *e* in getrennter Schicht gesammelt; man zieht das Wasser durch Hahn *r* ab und wägt es.

Constam und Schlaepfer (Zeitschr. f. angew. Chemie 27, 52; 1914) verwenden zur Wasserbestimmung in Teeren und Ölen ein von Schlaepfer abgeändertes Verfahren von

Marcusson (Mitteil. des Kgl. Materialprüfungsamts 1904, 48 und 1905, 58), das rasch und bequem ausführbar ist und zuverlässige Werte gibt:

100 g Teer werden in einem Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt eingewogen und mit 200 ccm Xylol vermischt. Man stellt den Kolben

in ein Sandbad und destilliert durch einen senkrecht stehenden Kühler so lange, bis 150 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird in Meßgefäßen von der Form, wie sie Fig. 5 darstellt, aufgefangen. Das Meßgefäß wird nach Beendigung der Bestimmung in heißes Wasser eingehängt, etwa an der Wandung haftende Wassertröpfchen werden mit einem Glasstab abgestreift. Nach Erkalten auf Zimmertemperatur wird abgelesen. Es empfiehlt sich, durch einen blinden Versuch die Verlustkonstante des Apparates festzulegen.

Ein ähnliches Verfahren hat auch R. Weißgerber (Stahl u. Eisen S. 315, 1913) beschrieben.

Smit (Chem. Centralblatt 1919, IV, 332) will die Wasserbestimmung im Teer in 10 Minuten ausführen, indem er einen Kupferzylinder von 12 cm Höhe und 10 cm Durchmesser benutzt, dessen Deckel in zwei mit durchbohrten Stopfen versehenen Öffnungen einen Hahntrichter von 2 mm Durchgang und einen einfachen Destillationsaufsatz trägt, der mit Thermometer und einem 120 cm langen Kühler aus  $\frac{5}{8}$ -Zoll-Gasrohr versehen ist. Der Trichter wird mit 100 ccm Teer beschickt, eine kleine Menge Teer in den Zylinder gelassen und mit Bunsenbrenner kräftig erhitzt. Unmittelbar darauf wird der Rest des Untersuchungsmaterials in kleinen Mengen derart zugegeben, daß das Thermometer stets über  $100^\circ$  zeigt, und binnen 2 bis 5 Minuten der Trichter entleert ist. Darauf wird die Temperatur kurz auf  $170^\circ$  gebracht. Der Apparat kann sofort entleert und für eine neue Bestimmung benutzt werden (Chem. Weekbl. 16, 852).

H. Beck (Chem.-Ztg. 33, 951; 1909) hat eine Methode angegeben, welche darin besteht, daß man 200 g Rohteer langsam in 500 g wasserfreien Teer oder Teeröl eintropfen läßt, die sich in einer eisernen Blase von 2 l Inhalt mit Tropfgefäß und angeschlossenem Kühler befinden und auf 250 bis  $270^\circ$  erhitzt wurden. Bei richtiger Handhabung des Apparates gibt jeder Tropfen, ohne daß ein Aufschäumen zu befürchten ist, sofort sein Wasser ab, das im Kühler verdichtet und in einem Meßzylinder aufgefangen wird.

Spalteholtz (Chem. Weekbl. 15, 1546) hat das Verfahren dadurch vervollkommen, daß er dem das Anthracenöl enthaltenden Kessel einen Überlauf gab, so daß das Öl stets auf gleicher Standhöhe gehalten wird. Der Apparat hat den Vorzug, daß eine große Reihe von Bestimmungen ohne Öffnen des Apparats hintereinander gemacht werden kann.

Einen eigenartigen Weg zur Wasserbestimmung in Teeren und Teerölen hat Oertel (Chem.-Ztg. 44, 854; 1920 u. 45, 64; 1921) eingeschlagen. Die Wasserbestimmung soll in der Weise vorgenommen werden, daß in eine bestimmte Menge Teer oder Teeröl eine bestimmte Menge

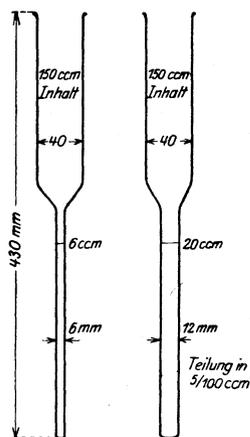


Fig. 5. Meßgefäße.

eines unter Freiwerden von Wärme hydratisierbaren Pulvers eingerührt wird. Der Grad der eintretenden Erwärmung bildet ein Maß für den Wassergehalt des Öles. Über das Verfahren liegen Urteile aus der Praxis noch nicht vor; es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß dem Verfahren in seiner bisherigen Ausbildung soviel Fehlerquellen anhaften, daß einwandfreie Ergebnisse kaum zu erzielen sein werden. Die oben beschriebenen Verfahren zur unmittelbaren Bestimmung des Wassers mittels Destillation sind zwar umständlicher, die Ergebnisse sind aber zuverlässig.

#### e) Probedestillation und Analyse.

Zur Durchführung einer Probedestillation bedienen sich Kraemer und Spilker (a. a. O.) einer gußeisernen Blase von 8 l Füllraum, ähnlich der von Senger, S. 198, beschriebenen, in welcher 5 kg Teer zur Verarbeitung gelangen, wobei die Fraktionen wie im großen abgenommen werden, und zwar unter gewöhnlichem Luftdruck wie folgt:

Wasser und Leichtöl bis 170°,

Mittelöl bis 230°,

Schweröl bis 270°,

Anthracenöl bis zum Schluß der Destillation, d. h. bis eine Probe des Pechs die erforderliche Beschaffenheit (im allgemeinen 70 bis 75° Erweichungspunkt) zeigt.

Die Mengen der gewonnenen beiden ersten Fraktionen sind meist zu gering, um eine genaue Wertbestimmung zuzulassen.

Das Mittelöl läßt man zur Abscheidung des Naphthalins mehrere Tage stehen oder kühlt es ab. Das ausgeschiedene Naphthalin wird abfiltriert und in einer Spindelpresse zwischen Fließpapier ausgepreßt.

Das Schweröl erfährt die gleiche Behandlung wie das Mittelöl; das aus diesen beiden Fraktionen gewonnene abgepreßte Naphthalin wird vereinigt und zusammen als „Rohnaphthalin“ in Rechnung gestellt.

Das Anthracenöl bleibt nach dem Erkalten 3 bis 4 Tage stehen, da das Anthracen nur langsam auskrystallisiert; es wird durch Leinwand filtriert, das Rohanthracen kalt gepreßt, auf porösem Tonteller auf 30 bis 40° erwärmt, abermals gepreßt und gewogen.

Die Probedestillation des Steinkohlenteers ergibt daher folgende Anhaltspunkte zur Beurteilung seines Wertes:

1. Gehalt an Wasser und Leichtöl,
2. „ „ Mittelöl,
3. „ „ Schweröl,
4. „ „ Rohnaphthalin,
5. „ „ Anthracenöl,
6. „ „ Rohanthracen,
7. Ausbeute an Pech.

Zu einer eingehenden Untersuchung dieser Produkte bedient man sich der später zu beschreibenden Verfahren.

Zur Ausführung der Probedestillation hat man auch elektrisch beheizte Apparate vorgeschlagen. A. L. Dean und C. R. Downs (Journ. Ind. and Eng. Chem. 1911, 108) empfehlen einen Destillierkolben mit elektrischer Innenheizung, während Brown und Sladinger (ebd. S. 616) im Kolbenhals eine Heizvorrichtung anbringen, die das Stoßen bei der Destillation verhindern soll.

Beiträge zur Teeranalyse bringen ferner noch Arbeiten von J. M. Weiß (Chem. Centralblatt 1919, II, 622), S. R. Church (Journ. Ind. Eng. Chem. 3, 227) und A. R. Warnes (Journ. of Gasl. 117, 577).

Der Naphthalingehalt wird technisch in der Weise bestimmt, daß man entweder den Rohteer selbst oder das daraus durch Abdestillieren gewonnene Rohöl in der Weise überdestilliert, daß eine Fraktion von 180 bis 250° gesondert aufgefangen wird. Die Fraktion wird nach dem Erkalten  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in Eiswasser gestellt, das ausgeschiedene

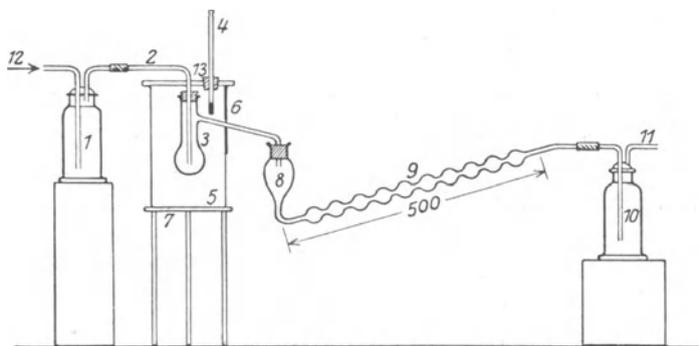


Fig. 6. Bestimmung des Naphthalingehaltes.

Naphthalin mit der Saugpumpe schnell vom Öl getrennt und durch Aufstreichen auf einen Tonteller vom Rest des Öles befreit. Nach 2 Stunden wird das Naphthalin mit einem Spatel abgenommen und gewogen. Da dieses Verfahren nur einen ungefähren Anhalt für den Naphthalingehalt im Rohteer gibt, hat E. Glaser (Mitteilungen des Instituts für Kohlenvergasung 2, 1; 1920) eine Methode ausgearbeitet, die den Gesamtgehalt des Teeres an Naphthalin zu bestimmen gestattet. Das Wesen der Methode besteht darin, daß man das leicht verdunstende Naphthalin durch Einleiten eines Luftstromes aus dem erwärmten Teer heraussublimiert und das Sublimat in einer gesättigten Pikrinsäurelösung auffängt. Das gebildete Naphthalinpikrat, welches in der gesättigten Pikrinsäurelösung praktisch unlöslich ist, wird abfiltriert und ein aliquoter Teil des Filtrats mit Natronlauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator auf Pikrinsäure titriert. Zur Ausführung der Bestimmung dient ein Apparat gemäß Fig. 6. Der Englerkolben 3 von 20 bis 30 ccm Inhalt dient zur Aufnahme der Teerprobe (0,5 bis 1 g). Das seitliche Ansatzrohr 6 ist mittels eines Korkstopfen in der Birne eines Zehnkugelrohrs befestigt, dessen 10 Kugeln

9 mit titrierter gesättigter Pikrinsäurelösung (etwa 12 g im Liter) beschickt werden. Durch das in den Kolben 3 bis fast auf den Boden tauchende rechtwinkelig gebogene Glasrohr 2 wird Luft zugeführt, welche in der Waschflasche 1 (Füllung Kalilauge) von Kohlendioxyd befreit wird. Die bei 12 zuströmende Luft durchstreicht den Inhalt des Kolbens, sodann das Zehnkugelrohr und endlich die Waschflasche 10, an welche sich bei 11 eine Saugluftpumpe anschließt. 10 ist mit Wasser beschickt und dient lediglich zur Vermeidung des Hereinspritzens von Wasser aus der bei 11 angeschlossenen Luftpumpe. Der Kolben 3 befindet sich im Luftbade 5, das oben durch den Asbestdeckel 13 verschlossen ist, in welchem das Thermometer 4 vermittels Korkstopfens befestigt ist. Das Luftbad steht auf dem Dreifuß 7.

Die Probe wird in den Englerkolben eingewogen, und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,110) werden zwecks Zurückhaltung von Basen hinzugefügt; das Luftrohr wird eingesetzt und der Kolben mit der Zehnkugelhöhre, die vorher mit 150 oder 200 ccm der Pikrinsäurelösung beschickt wurde, verbunden und hierauf die Luftpumpe angestellt, so daß 2 bis 3 Luftblasen in der Sekunde die Waschflasche durchstreichen. Man erhitzt nun im Luftbad  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 50 bis 60° und steigert dann die Temperatur während einer weiteren Stunde langsam bis 70°. Etwa in der Birne des Zehnkugelrohrs kondensiertes Naphthalin vertreibt man durch Fächeln mit einer Flamme vorsichtig, wobei zu beachten ist, daß nicht etwa geschmolzenes, größere zusammenhängende Massen bildendes Naphthalin auf einmal in das Rohr gelangt, das sich der Reaktion entziehen würde. Nachdem man 2 Stunden erhitzt hat, stellt man die Flamme unter dem Luftbade ab, saugt noch 10 Minuten Luft durch den Apparat und mischt den Inhalt der Reaktionsröhre gut durch. Man filtriert vom ausgeschiedenen Pikrat ab und titriert 100 ccm des Filtrats mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge und Phenolphthalein bis auf beginnende Rotfärbung.

Beispiel für die Berechnung: Einwage = 0,7345 g Teer; Titer der Pikrinsäurelösung: 150 ccm Pikrinsäurelösung = 75,5 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge; zur Titration von 100 ccm des Filtrates verbraucht: 45,8 ccm Lauge; somit für 150 ccm  $45,8 \cdot 1,5 = 68,7$  ccm; Differenz  $75,5 - 68,7 = 6,8$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge entsprechend  $6,8 \cdot 0,01282 = 0,0872$  g Naphthalin;  $\frac{8,72}{0,7345} = 11,8\%$  Naphthalin.

Eine Vervollkommnung erfuhr diese Methode durch die Arbeiten von Mezger, Hofsäß und Herrmann (Gas- und Wasserfach 64, 413 und 722; 1921).

Zur Bestimmung des Anthracengehalts im Teer benutzt man das bei der Probedestillation aus der Anthracenölfraction erhaltene Nutschgut und bestimmt darin den Gehalt an Reinanthracen nach der S. 253 beschriebenen Höchster Methode.

Zur Schwefelbestimmung kann man die bei der Analyse organischer Körper üblichen Methoden verwenden. Eine von Weißgerber (Brennstoffchemie 2, 1; 1921) gegebene Tabelle lehrt, wie sich der Schwefelgehalt des Steinkohlenteers auf die verschiedenen Fraktionen verteilt:

Name	Siedegrenzen etwa	Schwefelgehalt in %			
		I	II	III	im Mittel
Leichtöl . . . . .	80 bis 200°	0,21	0,16	0,20	0,19
Carbolöl . . . . .	180 „ 220°	0,68	0,49	—	0,58
Naphthalinöl . . . . .	200 „ 260°	1,06	0,99	—	1,02
Benzol-Waschöl . . . . .	200 „ 300°	0,92	0,93	0,76	0,87
Filtriertes Anthracenöl . . . . .	260 „ 340°	0,90	0,88	—	0,89
Gepreßtes Rohnaphtalin	—	0,59	0,82	0,67	0,69
Rohanthracen . . . . .	—	0,16	0,16	0,20	0,17
Rohphenol, wasserfrei . . . . .	187 „ 188°	0,015	0,022	—	0,018
Kresol technisch . . . . .	198 „ 205°	0,018	0,029	—	0,023
Xylenol technisch . . . . .	215 „ 225°	0,15	0,15	—	0,15
Pyridin technisch . . . . .	100 „ 140°	0,07	0,06	—	0,065
Chinolin technisch . . . . .	235 „ 250°	0,08	0,09	—	0,085

Der Aschegehalt wird in üblicher Weise durch Veraschen von einigen Gramm Teer im Porzellan- oder besser Platintiegel bestimmt.

Schließlich sei hingewiesen auf die Untersuchungen von Marcusson (Zeitschr. f. angew. Chemie 32, 385; 1919) über harzartige Stoffe im Steinkohlenteer. Marcusson unterscheidet ein benzollösliches, ein chloroformlösliches und ein pyridinlösliches Harz, die er als aromatische, hochmolekulare Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff mit Sauerstoff in Brückenbindung ansieht. Diese Arbeiten versuchen Licht in das Dunkel zu bringen, in das die Zusammensetzung der asphaltartigen und asphaltbildenden Bestandteile des Teeres noch gehüllt ist.

#### f) Untersuchung des Steinkohlenurteers.

Während die vorstehend beschriebenen Untersuchungsmethoden, soweit sie sich auf die Probenahme, die Bestimmung des spez. Gewichts und des Wassergehalts erstrecken, in gleicher Weise auch für Urteer gültig sind, so erfordert die eigenartige und von der des normalen Teeres durchaus abweichende Zusammensetzung des bei niedriger Temperatur erzeugten Urteeres noch besondere Methoden zur Beurteilung und Wertbestimmung.

Vor allem gilt es festzustellen, ob der vorliegende Teer insofern ein normaler Urteer ist, als er in keinem Stadium seiner Gewinnung eine Überhitzung erfuhr und also keine Beimischung von sekundär entstandenen aromatischen Bestandteilen aufweist. Die hierzu erforderlichen Methoden und Vorschriften sind von F. Fischer ausgearbeitet und in den „Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“ niedergelegt; es kann daher hinsichtlich aller Einzelheiten auf diese Abhandlungen verwiesen werden. Die allgemeinen Eigenschaften und Kennzeichen des Urteers sind bereits auf S. 191 dieses Abschnittes beschrieben. Wesentlich ist im besonderen der Nachweis des Fehlens von Naphthalin, der in folgender Weise geführt wird:

200 ccm des zu untersuchenden Teeres werden in einem 1½ l fassenden Rundkolben mit einem nicht zu starken Strom von Wasserdampf von 100° C destilliert und zwar unter Verwendung eines möglichst langen, gut gekühlten Liebigkühlers. Man sammelt zweckmäßig

getrennt voneinander dreimal je etwa 250 ccm Destillat. Alle drei Destillate tragen über den 250 ccm Wasser eine mehr oder minder große Ölschicht. Erstarrt die Ölschicht eines der Destillate zu einer krystallinen Masse, so ist zweifellos Naphthalin vorhanden und die Destillation kann abgebrochen werden. Bei Teeren, die nur geringe Mengen Naphthalin enthalten, zeigen sich die Naphthalinkrystalle erst im letzten der drei Destillationsgefäße, unter Umständen auch erst beim Stehen derselben im Eisschrank. Das Auftreten der Naphthalinkrystalle<sup>1)</sup> ist ein untrügliches Zeichen dafür, daß der Teer zu hoher Temperatur ausgesetzt gewesen und in seinen ursprünglichen Bestandteilen verändert worden ist.

Urteer liefert bei der in obiger Weise durchgeführten Wasserdampfdestillation nur ölige Destillate, die auch beim längeren Stehen in Eis keinerlei Krystallausscheidungen zeigen. Mit Hilfe dieser Probe gelingt es natürlich auch festzustellen, ob Urteer etwa Zusatz von gewöhnlichem Teer oder minderwertigen Teeren, die Naphthalin enthalten, erfahren hat.

Für Fälle, wo kein Naphthalin gefunden wird, ist eine feinere Untersuchung erforderlich.

Naphthalinfreier Teer ist nicht immer Urteer, da nicht notwendigerweise die Überhitzung immer so weit getrieben zu sein braucht, daß sie schon zur Naphthalinbildung geführt hat, so daß zwar ein naphthalinfreier, aber doch schon überhitzt gewesener Urteer vorliegen kann. Ein Verfahren, hier zu entscheiden, gründet sich auf die Verschiedenheit der spez. Gewichte und der Löslichkeit einzelner Bestandteile des Teeres. Zu diesem Zweck werden aus dem Teer die Pech- und Asphaltstoffe mit Hilfe von Petroläther abgeschieden; der Teer wird dann destilliert, die von 200 bis 300° übergehenden Öle werden gesondert aufgefangen. Von diesem Destillat und dem Rückstand wird das spez. Gewicht bestimmt. Bei Urteeren liegt das spez. Gewicht des Destillats unter 0,95, bei anderen Teeren nahe an 1,0 und darüber. Der über 300° C siedende, bei obiger Behandlung erhaltene Rückstand ist beim Urteer infolge Paraffinabscheidung salbenartig erstarrt, vollständig löslich in Petroläther und hat bei 50° ein spez. Gewicht unter 1,0, d. h. schwimmt auf Wasser von 50° C. Der in gleicher Weise erhaltene, über 300° C siedende Rückstand überhitzt gewesener Teere löst sich nur noch teilweise in kaltem Petroläther unter Hinterlassung fester Massen, auch ist er nicht völlig in Äther löslich und hat bei 50° C ein spez. Gewicht über 1, d. h. sinkt in Wasser von 50° C unter.

Wichtig zur Kennzeichnung des Urteers ist schließlich die Bestimmung des Gehalts an viscosen Ölen. Diese Bestimmung kann entweder durch eine Destillation des Teeres unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf erfolgen, wie sie auf S. 193 beschrieben wurde; man kann jedoch nach Fischer auch einfach wie folgt arbeiten:

<sup>1)</sup> Im Zweifelsfall durch Schmelzpunkt in der üblichen Weise oder als Pikrat zu identifizieren.

Der Teer wird zunächst durch Destillation mit Wasserdampf von leichten flüssigen Bestandteilen befreit, dann schüttelt man den Destillationsrückstand mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Ligroin (Siedep. 90 bis 100°) gut durch. Die viscosen Öle gehen in Lösung, während der größte Teil saurer und asphaltartiger Körper zurückbleibt. Die Ligroinlösung wird dann nacheinander mit Alkali, Wasser, verdünnter Schwefelsäure und wieder Wasser ausgeschüttelt und so von sauren, basischen und verharzenden Stoffen, von denen man leicht abgießen kann, befreit. Man verdampft dann im Vakuum, zuletzt bei 100°, und erhält die viscosen Öle, die meist durch beigemengtes Paraffin in der Kälte salbenartig erstarren, für sich. Zur Abtrennung des Paraffins wird mit dem mehrfachen Volumen Aceton verrührt, auf -10° abgekühlt, das ausgeschiedene Paraffin abgesaugt, und das Aceton zuletzt im Vakuum bei 100° verjagt. Die hochviscosen Öle bleiben dann zurück, allerdings noch durch Spuren festgehaltenen Acetons und Ligroins verunreinigt.

Die Untersuchungsmethoden, die für die Urteeröle und Kohlenwasserstoffe Anwendung finden, gehören nicht in den Rahmen dieses Abschnittes, da es sich um Erzeugnisse handelt, die ihrer chemischen Natur nach in die Klasse der aus Erdöl und Braunkohle zu gewinnenden Fabrikate zu stellen sind. Es sei daher auf die in den entsprechenden Abschnitten dieses Handbuchs beschriebenen Methoden verwiesen.

Die sauren Bestandteile des Urteers können nach den in diesem Abschnitt für Phenol und Kresole angegebenen Methoden untersucht werden.

## B. Die Zwischenerzeugnisse.

Die Verarbeitung des Teeres geschieht meist durch eine Destillation über freiem Feuer in schmiedeeisernen Blasen bis zu 50 t Inhalt unter Vakuum nach den Angaben der Spindel oder des Thermometers, seltener in mit überhitztem Wasser geheizten, kontinuierlich arbeitenden Apparaten, wobei sich die S. 202 genannten vier Grundfraktionen ergeben.

Zur weiteren Aufarbeitung dieser vier Ölfractionen folgen wiederholte Destillationsprozesse, teils in Freifeuer-, teils in Dampfblasen mit und ohne Kolonnenaufsätze, ferner die Extraktion der Phenole mit verdünnter Natronlauge, der Basen mit verdünnter Säure, die Abscheidung der festen Bestandteile (Naphthalin, Anthracen usw.) durch Filtrieren, Schleudern und Pressen, und endlich bei den leichten Kohlenwasserstoffen die chemische Reinigung unter Anwendung von konz. Schwefelsäure.

Bezüglich der Einzelheiten muß auf die ausführlichen Werke von Lunge und Köhler (Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks, 5. Aufl. 1912, I. Bd.), Kraemer und Spilker (in Muspratts Theoretische, praktische und analytische Chemie, 4. Aufl., 8. Bd., S. 1 ff.), sowie Spilker (Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle [Halle, bei Wilh. Knapp; 3. Aufl.]) verwiesen werden. Hier sei nur ein Überblick

gegeben über diejenigen chemisch-technischen Untersuchungsmethoden, welche im Betrieb einer Teerdestillation für die Untersuchung der Zwischen- und Endprodukte zum Zweck der Führung und Überwachung des Betriebes in Frage kommen.

### I. Leichtöl.

**Eigenschaften.** Gelbe bis dunkelbraune, zuweilen infolge eines Gehalts an mitgerissenem Teer grün fluoreszierende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,910 bis 0,950. Das Leichtöl riecht unangenehm nach Schwefelverbindungen, Rohnaphthalin und Rohphenol. Es beginnt bei 80 bis 90° zu siedeln und läßt bis 120° (der Grenze für die Anilinbenzole) 30 bis 50%, bis 160° (der Grenze für die Xylole) 50 bis 80% übergehen, während der Rest bis zu 90% zwischen 170 und 220° überdestilliert. Leichtöle aus Kokereiteeren zeigen nach Spilker häufig viel höher siedende Anteile, wodurch sich diese Prozenze für derartige Leichtöle nach oben verschieben. Bei Gasteeren wäre eine solche Verschiebung ein Kennzeichen für eine schlecht geleitete Destillation oder einen außergewöhnlich hohen Wassergehalt des Teeres, aus dem sie gewonnen wurden. In Berührung mit Wasser gibt das Leichtöl wegen des vorhandenen Ammoniaks eine alkalische Reaktion.

Rispler (Chem.-Ztg. 34, 546; 1910) gibt folgende Siedeanalysen bzw. Ausbeutezahlen, aus denen die Verschiedenheit der Leichtöle aus Gas- und Kokereiteer hervorgeht:

	Leichtöl aus Gasteer	Leichtöl aus Kokereiteer
bis 100° C. . . . .	10%	6%
bis 135° C. . . . .	47 „	29 „
bis 165° C. . . . .	69 „	42 „
bis 195° C. . . . .	85 „	58 „

	Leichtöl aus Wiener Gasteer	Leichtöl aus rhein- westf. Koksteer
bis 135° (Rohbenzol I) . . . . .	36,12%	12,66%
bis 165° (Rohbenzol II) . . . . .	15,69 „	16,42 „
bis 200° (Carbolöl) . . . . .	18,01 „	18,47 „
Rückstand (Schweröl) . . . . .	26,51 „	49,36 „
Wasser und Verlust . . . . .	3,67 „	3,09 „
	100,00%	100,00%

**Zusammensetzung.** Nach Kraemer und Spilker besteht das Leichtöl aus sechs großen Gruppen chemischer Verbindungen:

Phenole (auch saure Öle genannt), 5 bis 15%,

Basen (Pyridine) 1 bis 3%,

Schwefelhaltige Körper (Schwefelkohlenstoff, Thiophen und andere) etwa 0,1%,

Nitrile 0,2 bis 0,3%,

Sauerstoffhaltige, neutrale Körper (Aceton, Cumaron) 1,0 bis 1,5%,

Kohlenwasserstoffe Rest bis 100%.

Die Kohlenwasserstoffe setzen sich zusammen aus 3 bis 5% Olefinen, 0,5 bis 1,0% Paraffinen, 1,0 bis 1,5% ungesättigten, Brom addierenden

und gesättigten cyclischen Verbindungen, so daß der Rest mit mehr als 80% des Leichtöls aus aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, wovon etwa  $\frac{4}{5}$  auf das Benzol und seine Homologen und  $\frac{1}{5}$  auf Naphthalin und höher siedende Körper entfallen. Im Gemisch der Benzolkohlenwasserstoffe fällt der Prozentgehalt an Einzelindividuen mit deren steigendem Siedepunkt (vgl. Kraemer und Spilker, a. a. O. S. 16), so daß das Mischungsverhältnis zwischen Benzol, Toluol, den Xylole, Tri- und Tetramethylbenzolen ungefähr wie 100 : 30 : 15 : 10 : 1 ist.

**Untersuchung.** Diese erstreckt sich auf die Bestimmung des spez. Gewichts und der Siedegrenzen des rohen Öls, des spez. Gewichts der bis 120° und 160° übergehenden Rohbenzolfraktionen, des Gehalts an Phenolen, Basen und Naphthalin.

Das spez. Gewicht wird mit der Spindel oder der Mohrschen Wage bestimmt; es ist abhängig von den Siedegrenzen und beträgt bei normalen, d. h. bis 200° zu 90% siedenden Leichtölen etwa 0,930. Werte über 0,950 und unter 0,900 bei obigen Siedegrenzen deuten auf regelwidrige Beschaffenheit bzw. Vermischung mit anderen Ölen, z. B. den Destillaten des Ölgasteers und in besonderen Fällen auch auf solche der Braunkohlenteer- und Erdölindustrie.

Zur Bestimmung der Siedegrenzen, d. h. derjenigen Temperaturen, innerhalb deren die einzelnen Fraktionen übergehen, werden auch heute noch in England vielfach gläserne Retorten verwendet; in Deutschland sind allgemein Kolben aus Kupfer, seltener aus Glas gebräuchlich, welche etwa 150 ccm Inhalt haben und durch einen Aufsatz mit Thermometer mit einem Liebigschen Kühler verbunden werden. Es kommen 100 ccm des zu untersuchenden Öls zur Verwendung, und als Vorlagen dienen graduierte Reagenzzylinder auf einem Drehgestell, so daß die Fraktionen ohne Unterbrechung von 10° zu 10° aufgefangen werden können. Man destilliert, bis wenigstens 95% der Füllung übergegangen sind, damit das Destillat gleich zu weiterer Untersuchung dienen kann. Bis 120° werden die Fraktionen vereinigt auf ihr spez. Gewicht geprüft, welches bei gutem Leichtöl 0,880 bis 0,885 betragen soll. Ein geringeres spez. Gewicht läßt auf Gehalt an Paraffinen schließen. Die Fraktionen über 180° müssen schon bei gewöhnlicher Temperatur Naphthalin ausscheiden, dessen Menge nach Abpressen zwischen Filtrierpapier oder Absaugen auf dem Tonteller festgestellt werden kann.

Zur Bestimmung der sauren Öle (Phenole) und Basen (Pyridine) werden die sämtlichen Fraktionen vereinigt und unter Nachspülen mit Xylol in einem graduierten Mischzylinder mit 100 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,1) geschüttelt; das Volum der Natronlauge wird abgelesen, nachdem sich die Schichten getrennt haben. Je 1 ccm Zunahme wird mit 1% als saure Öle in Rechnung gestellt. Zur genaueren Bestimmung wird die Natronlauge sorgfältig vom Öl abgezogen, auf dem Wasserbad eingedampft, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt, und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz ausgesalzen. Das Volum der ausgeschiedenen Phenole wird gemessen und gleichfalls für jeden Kubikzentimeter

mit 1% in Rechnung gestellt; als Schlußergebnis wird das Mittel aus beiden Bestimmungen angenommen.

Die Menge der Basen findet man, wenn man das mit Natronlauge ausgezogene Öl mit 30 ccm 20 proz. Schwefelsäure schüttelt, absitzen läßt und die Volumzunahme der Schwefelsäure ermittelt. Durch Abdampfen, wie bei der Phenolbestimmung, und Fällen mit Natronlauge vom spez. Gewicht 1,4 kann wie dort eine Kontrollbestimmung ausgeführt werden. Um die Menge der im Basengemisch vorhandenen, zur Vergällung von Alkohol brauchbaren Pyridinbasen zu bestimmen, werden die wie oben ausgefällten Basen mitsamt der Natronlauge abdestilliert, bis das Destillat keinen Pyridingeschmack mehr zeigt; das etwa 50 ccm betragende Destillat wird mit absolutem Alkohol auf 200 ccm gebracht; 10 ccm der Mischung werden mit 50 ccm absolutem Alkohol und etwa 2 ccm einer gesättigten, wässrigen Cadmiumchloridlösung versetzt. Nach 24stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen weißen Krystalle des Doppelsalzes auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen; 100 Teile Doppelsalz entsprechen 46 Teilen Pyridinbasen.

Um das Leichtöl und auch das in den Kokereien und Gasanstalten durch Waschen der Gase gewonnene, leichtölähnliche „Benzolvorzeugnis“ (vgl. den Abschnitt „Gasfabrikation, Ammoniak“) auf ihr Ausbringen an gereinigten Fertigerzeugnissen zu untersuchen, bedient man sich nach Spilker (Steinkohlenteer, revid. Abdruck des Artikels von Kraemer und Spilker in Muspratts Chemie, 4. Aufl., S. 46; Braunschweig 1912) folgender bewährter Vorschriften:

Bromtitrationmethode. 2 kg der durch Schütteln gut gemischten Probe werden in einer tarierten, geschlossenen Kupferblase von 2½ bis 3 l Fassungsraum der Destillation mit einer 20 cm langen Perlkolonne unterworfen, bis das Thermometer im oberen Teil der Kolonne 175° zeigt. Die Destillationsgeschwindigkeit soll etwa 8 bis 10 ccm in der Minute betragen. Der Rest in der Blase wird zurückgewogen und ist als schweres Teeröl zu betrachten.

Das Destillat wird, nachdem etwa mitübergegangenes Wasser entfernt ist, einer erneuten Destillation in gleicher Weise wie vorher unterworfen. Hierbei ist jedoch der Barometerstand zu berücksichtigen, und zwar am einfachsten dadurch, daß ein unmittelbar vor der Ausführung der Destillation auf Wasserdampf eingestelltes Thermometer mit verstellbarer Skala verwendet wird.

Bei dieser zweiten Destillation werden drei Fraktionen in tarierten Glasflaschen abgenommen:

Fraktion	I	bis 105°	= Rohbenzol I,
„	II	„ 115°	= Rohtoluol,
„	III	„ 150°	= Lösungsbenzol roh.

Der Rückstand wird gewogen und dem Rückstande der ersten Destillation hinzugezählt.

In jeder der drei Fraktionen wird der Waschverlust nach folgender Methode bestimmt und in Abzug gebracht:

5 ccm der Fraktion werden mittels der Pipette in ein Glasstöpselglas von etwa 150 ccm Inhalt gebracht, in dem sich schon 10 ccm Schwefelsäure von 20%  $H_2SO_4$  befinden. Aus einer Bürette wird möglichst schnell so viel  $n/2$ -Kaliumbromat-Kaliumbromidlösung (49,5835 g Kaliumbromid + 13,9165 g Kaliumbromat im Liter) zugesetzt, bis das freiwerdende Brom nicht mehr von dem Benzol entfärbt wird und nach 5 Minuten langem Schütteln und 10 Minuten langem Stehen das Benzol noch eben eine rotbraune Farbe behält. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man noch genauer daran, daß ein nach der vorgeschriebenen Zeit herausgenommener Tropfen des Benzols, mit einem Glasstabe auf frisch bereitetes, feuchtes Jodzinkstärkepapier gebracht, sofort einen dunkelkornblumenblauen Fleck gibt.

Um zuverlässige Ergebnisse zu erzielen, wird zweckmäßig eine Vorprobe gemacht, wodurch das erforderliche Quantum Bromlösung annähernd ermittelt wird. Aus den beiden folgenden genauen Bestimmungen wird das Mittel genommen und daraus der Waschverlust berechnet.

Je 1 ccm der Bromlösung, der für 5 ccm der Benzole verbraucht wird, entspricht bei normalen Benzolen einem Waschverlust von 1,0 Gewichtsprozent.

Waschmethode. 2 kg der durch Schütteln gut gemischten Probe werden in einer tarierten, geschlossenen Kupferblase von  $2\frac{1}{2}$  bis 3 l Fassungsraum der Destillation mit einer 20 cm langen Perlkolonne unterworfen, bis das Thermometer in dem oberen Teil der Kolonne  $175^\circ$  zeigt. Die Destillationsgeschwindigkeit soll etwa 8 bis 10 ccm in der Minute betragen. Der Rest in der Blase wird zurückgewogen und ist als schweres Teeröl anzusehen.

Das Destillat wird, nachdem etwa mit übergegangenes Wasser entfernt ist, einer Wäsche in folgender Weise unterzogen:

In einem Scheidetrichter von etwa  $2\frac{1}{2}$  l Fassungsraum wird das obige Destillat nacheinander zweimal mit je etwa 10 Vol.-Proz. Natronlauge vom spez. Gew. 1,1, darauf mit 10 Vol.-Proz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,33 je 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach dem Absitzen werden die wässerigen Flüssigkeiten jedesmal vollständig entfernt.

Die so von sauren und basischen Verunreinigungen befreite Fraktion wird zweimal mit je 3 Vol.-Proz. Schwefelsäure-Monohydrat jedesmal 15 Minuten lang sehr kräftig geschüttelt und nach 15 Minuten langem Absitzen durch sorgfältiges Abziehen von der Säure befreit. (Die Säure ist jedesmal in drei annähernd gleichen Portionen in kurzen Abständen nacheinander zuzusetzen.) Zum Schluß wird nacheinander mit 1% Wasser und mit Natronlauge bis zur neutralen Reaktion, wie oben, nachgewaschen.

Von den letzten Resten wässriger Flüssigkeit wird das Rohbenzol durch Abgießen in eine Kupferblase von etwa 2 l Fassungsraum befreit und aus dieser ebenso wie bei der ersten Destillation abdestilliert, wobei der Barometerstand in gleicher Weise wie oben zu berücksichtigen ist.

Bei dieser zweiten Destillation werden die Fraktionen ebenfalls in tarierten Glasflaschen wie folgt abgenommen:

Fraktion	I	bis $105^\circ$	= 90er Handelsbenzol,
„	II	„ $115^\circ$	= gereinigtes Toluol,
„	III	„ $150^\circ$	= Lösungsbenzol.

Die Gewichte der vom Wasser befreiten Fraktionen entsprechen dem Gehalte der angewendeten 2 kg des Rohmaterials an den drei Handelserzeugnissen.

Die erhaltenen drei Fraktionen sind schließlich noch auf ihre Reaktion gegen Schwefelsäure und Brom und Übereinstimmung mit den Handlertypen in dieser Beziehung zu prüfen. Sollte die Reaktion ungenügend sein, so ist eine erneute Untersuchung unter Anwendung eines solchen Mehrquantums an Schwefelsäure vorzunehmen, daß die Reaktion der Fraktionen den Anforderungen des Handels entspricht (vgl. Tab. S. 224).

**Verarbeitung.** Das Leichtöl wird wiederholt destilliert und liefert nach den Angaben der Spindel:

- a) Leichtbenzol bis 0,89 spez. Gewicht,
- b) Schwerbenzol „ 0,95 „ „
- c) Carbolöl „ 1,00 „ „

Die Destillation wird bis zum Beginn starker Naphthalinausscheidung getrieben; der Rückstand wird mit dem rohen Mittelöl, das Carbolöl mit der gleichen Fraktion aus Mittelöl vereinigt und weiter verarbeitet (siehe diese).

Nach dem Ausziehen der sauren Öle mit Natronlauge sowie der Basen mit verdünnter Schwefelsäure unterliegen Leicht- und Schwerbenzol jedes für sich der weiteren Rektifikation und ergeben: Rohbenzol I bis IV als Rohstoffe der Benzolfabrik. Über die Eigenschaften dieser Zwischenprodukte gibt nach Kraemer und Spilker Auskunft.

	Leichtöl	Leichtbenzol	Schwerbenzol	Rohbenzol I	Rohbenzol II	Rohbenzol III	Rohbenzol IV
spez. Gew. b. 15°	0,925	0,880	0,925	0,885	0,876	0,869	0,880
	%	%	%	%	%	%	%
79 bis 80°	—	0	—	0	—	—	—
85°	—	3	—	36	—	—	—
90°	0	21	—	67	0	—	—
95°	3	39	—	78	3	—	—
100°	6	57	—	83	15	0	—
105°	10	65	—	87	38	12	—
110°	18	70	—	90	57	26	0
115°	24	76	—	—	75	44	3
120°	30	80	—	—	80	64	11
125°	36	83	0	—	90	80	22
130°	39	86	3	—	—	86	37
135°	41	88	7	—	—	90	54
140°	47	90	12	—	—	—	73
145°	50	—	17	—	—	—	80
150°	53	—	34	—	—	—	85
155°	56	—	45	—	—	—	87
160°	60	—	59	—	—	—	90
165°	63	—	70	—	—	—	—
170°	69	—	76	—	—	—	—
175°	72	—	80	—	—	—	—
180°	76	—	83	—	—	—	—
185°	78	—	88	—	—	—	—
190°	80	—	90	—	—	—	—
195°	83	—	—	—	—	—	—
200°	87	—	—	—	—	—	—
205°	90	—	—	—	—	—	—

Damit ist die Aufspaltung des Leichtöls erschöpft. Die weitere Verarbeitung der Rohbenzole erfolgt in der Benzolfabrik nach wiederholter Wäsche mit konz. Schwefelsäure durch Rektifikation in Kolonnenapparaten, wobei gleichartige Fraktionen vereinigt und schließlich die üblichen Handelsbenzole als Enderzeugnisse erhalten werden.

Die Betriebsüberwachung erstreckt sich im wesentlichen auf die Prüfung der gewaschenen Benzole auf Reinheit, d. h. auf ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und Brom, wie dies später beschrieben werden wird. Zu diesem Zweck werden Proben von 100 ccm nach der Schwefelsäurewäsche dem Betrieb entnommen, mehrfach mit Wasser, dann mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,1 und zuletzt mit 50 ccm reinen Wassers im Scheidetrichter geschüttelt; schließlich werden aus der erwähnten kleinen Kupferblase je 60 ccm der Proben abdestilliert. Das Destillat wird auf sein Verhalten gegen Brom und konz. Schwefelsäure geprüft. Je nach Ausfall der Prüfung muß, nach vorherigem Abziehen der Säureharze und unter jedesmaliger weiterer Anwendung von 1% Schwefelsäure, weiter gewaschen werden, bis das gewaschene Produkt den Anforderungen in bezug auf Reinheit entspricht. Das Ausbringen an Endprodukten wird durch eine genaue, fraktionierte Destillation mit Kolonnenaufsatz ermittelt.

## II. Mittelöl.

**Eigenschaften.** Wenn vollkommen flüssig, d. h. bei etwa 40°, wie es aus der Destillation kommt, gelbes bis bräunliches Öl von ausgesprochenem Geruch nach Carbolsäure und Naphthalin; spez. Gewicht (bei 40° bestimmt und umgerechnet auf 15°) nicht unter 1,00, im Durchschnitt etwa 1,02. Bei gewöhnlicher Temperatur fest bzw. breiartig von ausgeschiedenem Naphthalin; das von diesem abgetropfte bzw. abgenutzte Öl soll durchschnittlich bis 250° sieden und sein spez. Gewicht soll zwischen 0,99 und 1,01 liegen. Sein Gehalt an Basen beträgt etwa 5%, an Naphthalin nicht unter 30% und an Phenolen 25 bis 30%. Das Naphthalin soll zwischen 210 bis 220° sieden. Die Phenole sollen nach dem Austreiben des Wassers bei 180° zu sieden beginnen und bis etwa 210° zu 90% übersieden; bis 190° sollen mindestens 25% überdestilliert sein.

Die Siedeanalysen von rohem und abgetropftem Mittelöl geben Kraemer und Spilker wie folgt an:

Temperatur ° C	Rohöl %	Abgetr. Öl %
160 bis 170	5	4
„ 180	10	10
„ 190	20	25
„ 200	35	43
„ 210	55	58
„ 220	70	75
„ 230	80	81
„ 240	85	86
„ 250	88	88
„ 255	90	90

Die Siedegrenzen für Mittelöl sind abhängig von der Herkunft des Teers. So erhielt Rispler (Chem.-Ztg. **34**, 546; 1910) bei der Verarbeitung von:

Destillate	Mittelöl aus Gasteer	Mittelöl aus Kokereiteer
bis 165° (Rohbenzol II) . . . . .	4,15%	1,78%
bis 195° (Carbolöl) . . . . .	21,77 „	19,91 „
bis 220° (Naphthalinöl). . . . .	43,45 „	28,68 „
Rückstand (Schweröl) . . . . .	26,91 „	48,18 „
Wasser und Verlust . . . . .	3,72 „	1,45 „
	100,00%	100,00%

**Zusammensetzung.** Das Mittelöl enthält als Hauptbestandteil bis zu 40% Naphthalin. Unter den flüssigen Bestandteilen herrschen mit etwa 25 bis 35% die Phenole vor, bestehend zu ungefähr  $\frac{1}{3}$  aus Phenol und  $\frac{2}{3}$  aus den Homologen, vorwiegend den isomeren Kresolen mit wenig Xylenol. Nach Rispler (Chem.-Ztg. **34**, 546; 1910) enthält das Mittelöl aus Gasteer bis 50% Naphthalin neben etwa 25% sauren Ölen, solches aus Kokereiteer dagegen nur bis 43% Naphthalin und bis 13% saure Öle. Es finden sich ferner darin die beiden Methylnaphthaline sowie durchschnittlich etwa 5% an basischen Körpern, darunter beträchtliche Mengen an Pyridinen, Chinolin und Chinaldin. Die auffallende Erscheinung, daß das Pyridin mit seinem niedrigen Siedepunkt von 115° C sich in reichlicher Menge in dem verhältnismäßig hochsiedenden Mittelöl vorfindet, findet nach Spilker ihre Erklärung darin, daß es sich mit den Phenolen verbindet und in dieser Form erst bei 180 bis 190° siedet. Eine Spaltung der Verbindung findet erst beim Behandeln mit Natronlauge statt, worauf bei Aufarbeitung der Öle insofern Rücksicht zu nehmen ist, als das Ausziehen der Basen erst stattfinden darf, nachdem die Phenole mit Natronlauge entfernt worden sind.

**Untersuchung.** Die Untersuchung des Mittelöls erstreckt sich auf die Bestimmung der Siedegrenzen und des spez. Gewichts des rohen Öls, des Naphthalingehalts, des Siedepunkts und spez. Gewichts des auskrystallisierten Öls, der Siedegrenzen des Naphthalins, sowie des Gehalts an Phenolen und Basen im naphthalinfreien Öl, welche, genau wie unter Leichtöl angegeben, ausgeführt wird.

Zur Bestimmung des Naphthalingehalts läßt man 0,5 bis 2 kg des zuvor verflüssigten und gleichmäßig gemischten Mittelöls unter häufigem Umrühren 24 Stunden zur Krystallisation stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgenutscht und abgesaugt, auf einer Spindelpresse zwischen Leinwand oder Filtrierpapier so lange abgepreßt, bis sie sich nicht mehr ölig anfühlen, und gewogen. Die Methode gibt natürlich nur einen Anhalt für das im praktischen Betriebe gewinnbare Naphthalin; den tatsächlichen Gesamtgehalt des Öles an Naphthalin kann man nach der bei der Untersuchung des Rohteeres auf S. 203 beschriebenen Glaserschen Methode bestimmen.

Der Gehalt an Phenolen und Basen wird bestimmt, wie unter Leichtöl geschildert (S. 209). Die Untersuchung der Phenole erfolgt, wie unter Carbolöl auf S. 215 angegeben.

**Verarbeitung.** Durch Destillation in der Freifeuerblase nach den Angaben der Spindel ergibt das Mittelöl folgende Fraktionen:

- a) Rohbenzol II, bis zum Siedep.  $165^{\circ}$  oder spez. Gewicht 1,0; es wird mit den aus dem Leichtöl erhältlichen Erzeugnissen vermischt und verarbeitet.
- b) Carbolöl, bis 1,05 spez. Gewicht oder bis zu dem Siedep.  $195^{\circ}$ .  
Etwa 20%.
- c) Naphthalinöl, bis zum Siedep.  $220^{\circ}$ . Etwa 30%.
- d) Rückstand = Schweröl, etwa 50%.

Fraktion c) entspricht im wesentlichen der Fraktion a) des Schweröls (siehe dieses) und wird wie diese verarbeitet. Der Rückstand d) geht ins Schweröl.

Je nach der Reinheit des rohen Mittelöls erfolgt seine weitere Destillation sofort oder nach vorhergehender Abscheidung des Naphthalins durch Auskühlen.

### III. Carbolöl.

**Eigenschaften.** Spez. Gewicht 1,00 bis 1,005, von ähnlichem Geruch wie das Mittelöl. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur breiartig von ausgeschiedenem Naphthalin und siedet innerhalb der Grenzen  $160$  bis  $250^{\circ}$ .

**Bestandteile.** Es enthält ungefähr 25 bis 40% Phenole und etwa ebensoviel Naphthalin, von welchem nach dem Erkalten etwa  $\frac{1}{3}$  in Lösung bleibt, und etwa 7% Basen.

**Untersuchung.** Die Untersuchung des Carbolöls und der Naphthalinöle ist die gleiche wie die des Mittelöls. Hinzu kommt für das Carbolöl neben der Bestimmung der vorhandenen Menge noch die genauere Untersuchung des Rohphenols und der Basen auf ihren Verarbeitungswert.

Zur Untersuchung der Phenole muß man wenigstens 500 ccm des Carbolöls mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,1 ausziehen und die alkalische Lösung im Dampfstrom auf dem Sandbad ausblasen, bis das Destillat klar und annähernd geruchlos ist. Man fällt die Phenole durch Kohlensäure oder Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und gesättigter Kochsalzlösung, wäscht einmal mit Wasser und trennt sorgfältig von dem Waschwasser. Im Rohphenol, auch wenn es als Handelsprodukt vorliegt, hat man den Wassergehalt, den Erstarrungspunkt und die Klarlöslichkeit festzustellen. Alle drei Bestimmungen erfolgen in einer Operation nach der sog. englischen Methode, die von Lowe (vgl. Lunge-Köhler, Industrie des Steinkohlenteers, V. Aufl., S. 824) stammt und in deutschen Fabriken folgendermaßen ausgeführt wird:

In einen gewöhnlichen Fraktionierkolben von 150 ccm Fassungsraum, dessen Ablaufrohr durch ein Kühlrohr von 50 cm Länge und 10 mm lichter Weite mittels eines durchbohrten Korkstopfens verlängert ist, füllt man 100 ccm des Rohphenols, steckt ein Thermometer auf, das zwar nicht notwendig ist, aber die Beaufsichtigung der Destillation erleichtert, und treibt durch Erhitzen zunächst das Wasser

aus. Dies wird in einem, auf einzelne Kubikzentimeter eingeteilten Meßzylinder von 25 ccm Inhalt aufgefangen, und man betrachtet das Wasser als ausgetrieben, wenn in diesem Zylinder unter dem Wasser 10 ccm Öl (Carbolsäure) stehen. Erfahrungsgemäß kann man dieses Öl als eine Mischung von gleichen Teilen Wasser und Carbolsäure ansehen. Schwimmt das Öl dagegen auf dem Wasser, so ist es leichtes Teeröl und ein Beweis für die mangelhafte Scheidung der Phenolnatronlauge bei der Reinigung des Leicht- oder Carbolöls oder ungenügendes Klardampfen der Phenolnatronlauge. Unter Vermeidung von Verlusten durch ungenügendes Abkühlen kann das Austreiben des Wassers ziemlich rasch geschehen, wenn man das wässrige Destillat anfänglich in einem Zweiliterkolben auffängt, in dessen Bauch das Kühlrohr hineinragt, bis die Temperatur von 100 auf 150° gestiegen ist. Da es für die Erzielung genauer Ergebnisse wesentlich ist, daß das folgende Destillat völlig frei von Feuchtigkeit ist, welche den Erstarrungspunkt der Carbolsäure bedeutend herabdrückt, so muß man während der Destillation in den Kolben das Kühlrohr in seiner ganzen Länge, namentlich aber an seiner oberen Seite und an der Stelle, wo es mittels des Korkstopfens mit dem Auslaufrohr des Fraktionierkölbchens verbunden ist und wo sich gern Wassertröpfchen festsetzen, mit einer besonderen Flamme erwärmen, bis diese verschwunden sind, oder das Kühlrohr in dem Augenblick, wo sich kein Wasser mehr zeigt, gegen ein trockenes auswechseln. In gleicher Weise muß auch der Hals des Kölbchens zwischen Auslaufrohr und Kork des Thermometers zur Entfernung von anhaftenden Wassertropfen erwärmt werden. Man kann dies, ohne Verluste befürchten zu müssen, tun, da die große Oberfläche des vorgelegten Zweiliterkolbens das Wasser rasch und vollständig verdichtet.

Man unterbricht darauf die Destillation, gibt den Inhalt der Vorlage in den erwähnten Zylinder von 25 ccm Inhalt, in welchem der Stand des überdestillierten Öls nunmehr 7 bis 8 ccm betragen wird, und destilliert weiter, bis genau 10 ccm Öl übergegangen sind. Dann wechselt man die Vorlage und legt einen gleichfalls in Kubikzentimeter eingeteilten Zylinder von 100 ccm vor. Die Destillation muß jetzt so langsam geführt werden, daß das Destillat kalt in die Vorlage tropft, in welcher 62,5 ccm aufgefangen werden. Der im Kolben verbleibende Rückstand kommt für die Fabrikation von Phenol und Kresolen nicht in Betracht.

Die gewonnenen 62,5 ccm benutzt man zur Bestimmung des Erstarrungspunktes, die man wie folgt ausführt. Man setzt den Zylinder in ein Gefäß und kühlt ihn, am besten unter Zuhilfenahme von Eis, bis unter die mutmaßliche Erstarrungstemperatur ab. Dann führt man an einem in  $\frac{1}{10}$  Grade eingeteilten korrigierten Thermometer (Skala von +10° bis +40° etwa 15 cm über dem Quecksilbergefaß beginnend) ein Kryställchen Phenol ein und rührt um, worauf die Krystallbildung nach kurzer Zeit eintritt. Während das Ganze erstarrt, steigt die Temperatur, und man betrachtet den höchst erreichten Punkt, bei dem das Thermometer mindestens 1 Minute stehen bleibt, als den Er-

starrungspunkt. Bei gutem Rohphenol soll dieser Punkt zwischen 15,5 und 24° liegen.

Zum Vergleich dienen Gemische von verschiedenem Gehalt an reiner, kristallisierter Carbonsäure und Kresol (am besten Teerkresol, dem Gemisch der drei Isomeren), deren Erstarrungspunkt man vorher festgestellt hat. Gemische von Phenol mit reinen Kresolen (Ortho-, Para- und Metakresöl), wie sie Lunge und Zschokke (Chem. Ind. 1885, 6) auf ihren Schmelzpunkt untersucht haben, sind hier nicht maßgebend, da die Kresylsäure des Steinkohlenteers alle drei Isomeren enthält. Eine brauchbare Schmelzpunkttafel ist von Raschig aufgestellt worden; sie ist auf S. 272 bei der Besprechung des Phenols und der Kresole wiedergegeben.

Die Untersuchung des Rohnaphthalins geschieht wie bei Mittelöl, die der Basen, wie unter Leichtöl angegeben.

**Verarbeitung.** Nach der Trennung vom ausgeschiedenen Naphthalin durch Abtropfenlassen, Abnutschen oder Abschleudern folgt in der Regel eine weitere Destillation des Öls, wobei die Hauptfraktion so genommen wird, daß sie innerhalb der Grenzen von 160 bis 205° siedet und dann etwa 30% Phenole enthält. Dann folgen der Reihe nach:

- a) das Ausziehen der sauren Öle mit verdünnter Natronlauge;
- b) das Ausziehen der Basen mit verdünnter Schwefelsäure;
- c) das Klardampfen und Ausfällen der Phenol- und Pyridinlaugen;
- d) das Reinigen des Rohphenols und Rohkresols sowie der rohen Pyridinbasen durch fraktionierte Destillation.

Die bei diesen Prozessen für die Betriebskontrolle in Frage kommenden Methoden wurden bereits geschildert.

#### IV. Schweröl.

**Eigenschaften.** Schweröl ist im warmen Zustand, wie es aus dem Kühler der Teerblasen abläuft, vollkommen flüssig, so daß es sich in den Rohrleitungen leicht fortbewegen läßt. Bei Zimmertemperatur bildet es eine halbflüssige Masse von naphthalin- und carbonsäureähnlichem Geruch und dem spez. Gewicht etwa 1,04. Bei der Destillation geht es in der Hauptmenge zwischen 200 und 300° über.

**Bestandteile.** Das Schweröl enthält etwa 20% feste Bestandteile, und zwar in der Hauptsache Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und ähnliche Kohlenwasserstoffe. Der ölige Anteil enthält etwa 8 bis 10% saure Öle (zumeist aus Kresol und höheren Homologen bestehend) und ungefähr 6% hochsiedende Pyridin- und Chinolinbasen; die flüssigen Kohlenwasserstoffe (etwa 70% der Gesamtmenge) harren noch der näheren Erforschung. Weißgerber (Ber. 52, I, 346; 1919) hat das Vorkommen von Dimethylnaphthalinen im Schweröl nachgewiesen und Methoden zur Isolierung einzelner Isomeren kennen gelehrt.

Im Schweröl aus Gasteer fand Rispler (Chem.-Ztg. 34, 546; 1910) etwa 28% Naphthalin neben 16% sauren Ölen, in Schweröl aus Kokereiteer etwa 32% Naphthalin neben 10% sauren Ölen.

**Untersuchung.** Die Untersuchung des Schweröls erstreckt sich auf die Bestimmung des spez. Gewichts, des Gehalts an festen Bestand-

teilen (Naphthalin), sauren Ölen und Basen nach den bereits besprochenen Methoden sowie des Ausbringens an weiteren Zwischenprodukten nach Maßgabe der Verarbeitung durch weitere Destillation in einer Freifeuerblase, wobei das rohe Öl, einschließlich seiner festen Bestandteile, zur Verwendung gelangt und folgende Fraktionen abgenommen werden:

- a) Naphthalinöl I, gleichwertig mit Fraktion c) aus Mittelöl, mit welcher vereinigt es weiter verarbeitet wird;
- b) Naphthalinöl II, bis zum Aufhören der Naphthalinausscheidung aus dem Destillat; es siedet zwischen 200 und 280° und liefert beim Erkalten reichliche Mengen von durch Methylnaphthalin und Acenaphthen verunreinigtem Rohnaphthalin; es wird daher erneut destilliert.
- c) Rückstand, zum Anthracenöl oder Schweröl (Imprägnieröl).

### V. Naphthalinöl.

**Eigenschaften und Bestandteile.** Naphthalinöl I siedet zwischen 180 und 230° und scheidet beim Erkalten ungefähr 40% fast reines Naphthalin aus, von welchem es auf bekannte Weise getrennt wird. Es enthält ferner etwa 15% saure Öle und geringe Mengen (bis 3%) basischer Bestandteile.

**Untersuchung.** Die Untersuchung des Naphthalinöls ist in allen Teilen die gleiche wie die des Carbolöls, da die gleichen Erzeugnisse, wenn auch in anderen Mengenverhältnissen, daraus hergestellt werden.

**Verarbeitung.** Die nach dem Auskühlen des Naphthalins aus den Naphthalinölen ablaufenden Öle sind Endprodukte; das Naphthalinöl I liefert die sog. rohe Handelscarbolsäure (siehe diese) mit einem Gehalt von 25 bis 30% sauren Ölen, aus der durch wiederholtes Fraktionieren noch phenolhaltiges Carbolöl sowie Handelscarbolsäure mit einem Gehalt bis zu 50% erhalten werden. Aus Naphthalinöl II erhält man das sog. Kreosotöl, welches in Mischung mit der gleichen Gewichtsmenge filtrierten Anthracenöls als Imprägnieröl (siehe dieses) zum Tränken von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen u. dgl. dient.

Das Rohnaphthalin ist als solches Handelsware; in der Hauptmenge wird es gepreßt, mit Schwefelsäure gewaschen und darauf entweder in Freifeuer- bzw. Dampfblasen mit Kolonnenaufsatz destilliert oder aus flachen Pfannen in große Kammern sublimiert.

### VI. Anthracenöl.

**Eigenschaften.** Das Anthracenöl, als letzte Fraktion der Destillation des Rohteeres, besitzt ein spez. Gewicht von etwa 1,1 und siedet zwischen 260 und 400°. Es ist von grünlichgelber Farbe, die unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft bald in ein dunkles Grünbraun umschlägt. Der Geruch ist eigentümlich (akridinartig) und von dem der anderen Teeröle deutlich verschieden. Das Öl ist bei etwa 60° noch flüssig, scheidet aber beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur etwa 10% Rohanthracen als grüngelbes Pulver mit einem Gehalt von etwa 25

bis 30% Reinanthracen ab. Gegenüber den anderen Teerölen besitzt das Anthracenöl eine gewisse Zähflüssigkeit, die es zur Schmiermittelfabrikation geeignet macht (Teerfettöl). Man nimmt das Anthracenöl in der Teerdestillation im allgemeinen in zwei Fraktionen ab:

- a) Anthracenöl I vom spez. Gewicht rd. 1,1 und einer Viscosität von etwa 1,5° E. b. 50°. Saure Öle rd. 10%, Basen 2%.

Siedegrenzen: 220 bis 360° zu 90%.

- b) Anthracenöl II vom spez. Gewicht rd. 1,1 bis 1,12 und einer Viscosität 1,8 bis 2,2° E. b. 50°. Saure Öle rd. 7%, Basen 2%.

Das Öl beginnt bei etwa 260° zu sieden, bis 360° gehen etwa 60% über.

**Bestandteile.** Das Anthracenöl enthält etwa 2,5 bis 3,5% Reinanthracen, welches sich im Gemisch mit anderen festen Bestandteilen, wie Acenaphthen, Phenanthren, Methylantracen, Carbazol, Fluoren, Akridin usw., ausscheidet. Über die Phenole des Anthracenöls ist wenig bekannt. Der flüssige Teil des Anthracenöls ist ein noch fast völlig unentwirrtes Gemisch der verschiedensten chemischen Verbindungen. Lehmann (Diss. München 1911) hat in Gemeinschaft mit Schultz Anhaltspunkte für die Annahme gegeben, daß hier ein Gemisch von Hydrüren und Perhydrüren hochsiedender Kohlenwasserstoffe vorliegt. Kennzeichnend für diese Hydrüre ist u. a., daß sie mit Pikrinsäure keine Doppelverbindungen geben.

**Untersuchung.** Für die Untersuchung der Rohanthracenöle kommt außer der Bestimmung des spez.

Gewichts und der Siedegrenzen vor allem die Feststellung des Rein gehaltes des daraus gewinnbaren Rohanthracens in Frage; diese sog. Anthracenanalyse geschieht nach einer vereinbarten Methode, die später beschrieben wird (S. 253).

Die Bestimmung der Viscosität, welche für die Verwendung der Anthracenöle als Schmieröl von Wichtigkeit ist, wird im Englerschen Viscosimeter ausgeführt.

Zur praktischen Betriebskontrolle und zur annähernden Viscositätsbestimmung der Teerfettöle kann man sich nach Mallison (Chem.-Ztg. 45, 135; 1921) eines einfachen Viscositätsprüfers gemäß Fig. 7 bedienen. Der Apparat gestattet, die Geschwindigkeit zu beobachten, mit der die zu prüfenden Öle in nahezu wagerecht liegenden Glasröhren dahinfließen. Durch Vergleich der Geschwindigkeit des zu prüfenden Öles mit Ölen bekannter Viscosität gewinnt man ein Maß für seine Viscosität.

**Verarbeitung.** Das Anthracenöl I wird nach dem Auskühlen des Rohanthracens in offenen Kühlkästen entweder mittels der Filterpresse oder unter Anwendung der Nutsche von den festen Anteilen befreit



Fig. 7. Viscositätsprüfer nach Mallison.

und ist dann Endprodukt. In Mischung mit Kreosotöl geht es als Imprägnieröl und Heizöl in den Handel; es bildet ferner das Ausgangsmaterial für Carbolineum und andere Anstrichmittel. Durch nochmalige Destillation wird daraus ein hochsiedendes Öl gewonnen, welches als sog. Naphthalinwaschöl, Röpertöl oder Absorptionsöl zur Entfernung des Naphthalins aus Leuchtgas verwendet wird.

Das Anthracenöl II dient nach dem Abscheiden des Rohanthracens entweder gleichfalls als Naphthalinwaschöl oder aber als Schmieröl (Teerfettöl Typ II). Durch geeignete Behandlung wird es in noch viscosere Öle, die Teerfettöle Typ III oder Typ IV, übergeführt.

Das Anthracenpreß- oder Nutschgut unterliegt der Behandlung mit Kreosotöl, um es von leicht löslichen und leicht schmelzenden Bestandteilen zu befreien und das Anthracen anzureichern; fertige Handelsware ist ein Rohanthracen mit einem Reingehalt von 40 bis 50%. Bezüglich der weiteren Reinigung bis zu einem Gehalt von 90% sei auf die Patentliteratur und die Zusammenstellung in Lunge - Köhler, 5. Aufl., S. 587f., verwiesen.

## VII. Pech.

**Eigenschaften.** Das Steinkohlenteerpech ist eine harzartige Masse von tiefschwarzer Farbe und muscheligem, mehr oder weniger glänzendem Bruch und verschiedener Sprödigkeit je nach dem Härtegrad, auf den es abgetrieben worden ist. Dementsprechend schwankt sein spez. Gewicht von 1,275 bis 1,300 und auch sein Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt. Das spez. Gewicht des Pechs hängt außerdem von der Herkunft des Teeres ab; so zeigt Wassergasteerpech nicht über 1,20, Vertikalretorten- und Kokereiteerpech 1,25 bis 1,275, Gasteerpech in der Regel über 1,30 bis 1,33 spez. Gewicht. Handelsware sind Weichpech, mittelhartes Pech und Hartpech von folgenden Eigenschaften:

Weichpech ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe und läßt sich nur bei niedriger Temperatur in Stücke schlagen, die sich bei längerem Nebeneinanderliegen wieder vereinigen. Es zeigt hohen Glanz auf der Bruchfläche und fließt, in der Sonne liegend, bald zu einer träge laufenden Masse von spiegelartigem Glanz zusammen. Sein Erweichungspunkt, nach der Methode von Kraemer und Sarnow (dieser Band S. 294) bestimmt, liegt zwischen 35 und 50°.

Mittelhartes Pech (Brikettpech) ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und läßt sich leicht in Stücke schlagen, die aber nur wenig scharfe Kanten zeigen. Der Wirkung der Sonne ausgesetzt, sinkt es bald zu einer formlosen Masse zusammen. Erweichungspunkt 60 bis 75°.

Hartpech ist spröde und leicht pulverisierbar; zerschlagen zerfällt es in scharfkantige, klingende Schollen von mattem Glanz. Erweichungspunkt 75 bis 85° und höher.

Das Pech ist in Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Benzin schwer löslich, leichter löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, am leichtesten und vollkommensten in einem Gemisch von Anilin und Pyridin. Eigentümlich ist diesen braun- bis schwarzgefärbten Lösungen eine blaugrüne Fluorescenz im auffallenden Licht.

Im übrigen hinterbleiben beim Lösen von Pech stets mehr oder weniger beträchtliche Mengen eines kohligen Rückstandes, dessen Zusammensetzung der des sog. freien Kohlenstoffs im Teer ähnlich ist.

**Zusammensetzung.** Es liegen eine Reihe von Elementaranalysen von Steinkohlenteerpech vor, z. B. von Consta m und Rougeot (Glück-auf 1906, 489).

	Weichpech	Mittelhartes Pech (Brikettpech)
C	91,60%	von 85,14% bis 92,59%
H	4,89 „	„ 4,45 „ „ 4,60 „
O + N + S	3,20 „	„ 7,87 „ „ 2,77 „
Asche	0,31 „	„ 2,54 „ „ 0,04 „

C. R. Downs (Chem. Centralblatt 1914, I, 1980) gibt folgende Elementaranalyse eines bei 44° schmelzenden Pechs:

C	92,05%
H	4,83 „
N	0,95 „
S	0,92 „
Asche	0,09%
O (aus Diff.)	1,16 „
Freier Kohlenstoff	33,70 „

Ferner sei hier auf einen zusammenfassenden Bericht von J. M. Weiß (Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 841) über die chemische Zusammensetzung und die Eigenschaften des Pechs hingewiesen.

**Bestandteile.** Die chemische Natur der Hauptbestandteile des Pechs ist noch unerforscht. Abgesehen von dem sog. freien Kohlenstoff und den mineralischen Bestandteilen finden sich darin die hochsiedenden Anteile des Steinkohlenteers, also Anthracen, Chrysen, Pyren, Picen, Truxen, Carbazol usw. Kraemer (Lunge - Köhler, 5. Aufl., Bd. I, S. 511) war der Ansicht, daß das Pech im übrigen aus Körpern der Reihe  $C_{2n}H_n$  und  $C_{3n}H_n$  bestände und daß sich diese Körper aus Molekülen ungesättigter Verbindungen durch intramolekulare Wasserstoffwanderung auf ähnliche Weise wie das Truxen gebildet hätten.

Carnelley (Journ. Chem. Soc. 1880, 714) hat sich bemüht, verschiedene Bitumina aus Pech zu isolieren und zu kennzeichnen; er hatte jedoch sicher keine reinen Körper in Händen. Auch die Arbeiten von Lemoine und Bernus (Lunge - Köhler, 5. Aufl., S. 510 u. 521) hatten keine greifbaren Ergebnisse. Erst durch die von Marcusson unternommenen Versuche, die bereits S. 205 erwähnt wurden, sind vielversprechende Anfänge in der Erforschung der asphaltartigen Bestandteile des Pechs gemacht worden. Für die unlöslichen Bestandteile des Pechs geben Behrens (Dinglers Polytechn. Journ. 208, 369; 1873) sowie Donath und Margosches (Chem. Ind. 1904, 222) folgende Elementaranalysen:

	Behrens		Donath und Margosches
	I	II	
C	90,84%	91,12%	89,20%
H	3,06 „	3,13 „	2,30 „
N	—	—	0,70 „
Asche	0,40 „	0,87 „	0,67 „

**Untersuchung.** Die Untersuchung des Pechs als Zwischenprodukt erfolgt nach den später zu beschreibenden Vorschriften für die Untersuchung der Endprodukte.

**Verarbeitung.** In den meisten Fällen wird der Teer bis auf Hartpech abgetrieben, um die wertvolleren Öle nach Möglichkeit zu gewinnen. Die weitere Verarbeitung des Pechs besteht in der Einstellung desselben auf mittelhartes und Weichpech oder der Herstellung von präpariertem Teer für die verschiedensten Zwecke (Dachlack, Stahlwerksteer usw.) durch Zusatz von Öledestillationsrückständen nach Maßgabe der für diese Handelsprodukte geltenden besonderen Vorschriften über Schmelzpunkt, spez. Gewicht, Konsistenz usw.

Durch Auflösen von Pech in leichten Lösungsmitteln werden schwarze Lacke (Black varnish) erhalten.

Die Verkokung des Pechs bei Rotglühhitze läßt einerseits ein dickflüssiges, hochsiedendes Öl, andererseits einen Pechkoks entfallen, der sich durch Aschearmut auszeichnet und zur Elektrodenherstellung geeignet ist.

## C. Die Fertigerzeugnisse.

### I. Handelsbenzole.

Die Handelsbenzole werden zu den mannigfachsten technischen Zwecken verwendet und daher auch in sehr verschiedener Reinheit und Qualität in den Teerdestillationen hergestellt. Die Benzole bilden vor allem wertvolle Rohstoffe für die organisch-chemische Großindustrie, die sie einerseits auf organische Farbstoffe und pharmazeutische Artikel, andererseits auf Sprengstoffe verarbeitet. Ferner wird das Benzol, und zwar besonders im Gemisch mit seinen kältebeständigen höheren Homologen, in steigendem Maße als Betriebsstoff für Explosionsmotoren als Ersatz des Benzins verwendet. Infolge seines außerordentlichen Lösungsvermögens für Fette, Wachse, Harze und ätherische Öle dient es in größtem Maßstabe als Extraktionsmittel. Die Gummi- und Lackindustrie nimmt gleichfalls sehr erhebliche Mengen, namentlich der schwereren Benzole (Lösungsbenzol und Schwerbenzol) als Lösungsmittel und Ersatz für Terpentinöl auf. Als flüssiger Leuchtstoff findet es Anwendung in den Benzollampen von Denayrouze und Fernholtz. Auch für die Zwecke der autogenen Schweißung, für den Betrieb von Scheinwerfern und als Ersatzmittel für Benzin in den chemischen Wäschereien gewann das Benzol eine außerordentliche Bedeutung.

Entsprechend dem Verwendungszweck wechseln natürlich die Bedingungen, welche an die Qualität der Handelsbenzole gestellt werden. Diese betreffen die Siedegrenzen, das spez. Gewicht bei 15° C, das Verhalten gegen Schwefelsäure und Brom, den Gehalt an Paraffinen, Thiophen und Schwefelkohlenstoff sowie die Farbe und den Geruch, letzteres insbesondere bei den höher siedenden Benzolen.

Kraemer und Spilker gaben nachstehende Zusammenstellung der Handelserzeugnisse:

Fabrikbezeichnung	Handelsmarke	Siedegrenzen	Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{C}$
Handelsbenzol I . .	90er Benzol	bis 100° 90, bis 120° 100%	0,880 bis 0,883
„ II . .	50er Benzol	„ 100° 50, „ 120° 90 „	0,875 „ 0,877
„ III . .	0er Benzol	„ 100° 0, „ 120° 90 „	0,870 „ 0,872
„ IV . .	Rohxylyl	„ 130° 30, „ 141,5° 90 „	— —
„ V . .	Lösungsbenzol I	„ 130° 0, „ 160° 90 „	0,870 „ 0,880
„ VI . .	Lösungsbenzol II	„ 145° 0, „ 175° 90 „	0,880 „ 0,910
Handelsschwerbenzol	Schwerbenzol	„ 160° 0, „ 195° 90 „	0,920 „ 0,945
Reinbenzol . . . .	80/81 er Benzol	95% innerhalb 0,8° siedend	0,883 „ 0,885
Benzol, thiophenfrei	—	95 „ „ 0,8° „	0,883 „ 0,884
Toluol . . . . .	Reintoluol	95 „ „ 0,8° „	0,870 „ 0,871
Xylol . . . . .	Reinxylol	bis 136° 0, bis 140° 90 %	0,867 „ 0,869
Cumul. . . . .	—	„ 163° 0, bis 172° 90 „	0,886 „ 0,890
Pseudocumul. . . . .	—	„ 167° 0, „ 170° 90 „	0,888 „ 0,890

Für den deutschen Markt sind gegenwärtig die in der Tabelle S. 224 wiedergegebenen, vom Benzol-Verband Bochum aufgestellten Typen für die verschiedenen Handelsbenzole maßgebend.

Das Benzol bildet in reinem Zustande eine farblose, bei 80,4° siedende Flüssigkeit von 0,899 spez. Gewicht bei 0°, von 0,8759 bei 22° (W. Herz, Ber. 31, 2669; 1898). In der Kälte erstarrt es zu einer bei +5,4° schmelzenden Krystallmasse. Nach W. J. Jones (Chem. Centralblatt 1919, II, 722) liegt der Schmelzpunkt des reinen Benzols bei +5,48°; ein mit Wasser gesättigtes Benzol schmilzt um etwa 0,1° niedriger. Benzol löst sich, wenn auch wenig, in Wasser, und umgekehrt vermag auch Benzol etwas Wasser aufzulösen. Beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Benzol findet keine Volumenänderung statt. Das spez. Gewicht des Gemenges ist 0,9979 (bei 22°); die Menge des aufgenommenen Benzols beträgt 0,082 Volumina auf 100 Volumina Wasser. Wird dagegen Benzol mit Wasser gemischt, so bemerkt man eine Kontraktion: 1000 ccm Benzol und 2,11 ccm Wasser geben 1001,35 ccm. Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0,211 Volumina auf 100 Volumina Benzol. Das spez. Gewicht des Gemenges ist 0,8768 bei 22°.

Für die Zwecke der Farbenindustrie kommt das fast chemisch reine Benzol („reines Benzol“, „Benzol für Blau“) in Betracht, wie es zur Darstellung von Resorcin, von reinem Nitrobenzol usw. zur Anwendung gelangt; es destilliert zu 95% innerhalb 0,8°, erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen, krystallinischen Masse und enthält weder Schwefelkohlenstoff noch unnitrierbare Kohlenwasserstoffe. Über die Schwefelsäurereaktion und den Bromverbrauch vgl. die Tabelle S. 224.

Für die Darstellung von Rotanilin wird zur Zeit wohl kaum noch das rohe Gemenge von Benzol und Toluol verarbeitet; man stellt gewöhnlich aus den getrennten Produkten Anilin und Toluidin dar und mischt diese in dem passenden Verhältnisse.

Das reine Toluol bildet eine farblose, bei 110,3° siedende Flüssigkeit von 0,882 spez. Gewicht bei 0°, von 0,872 bei 15°. Es erstarrt in der Kälte nicht (Unterschied von Benzol) und löst sich beim Schütteln

Bezeichnung	Siedegrenzen	Farbe	Schwefel- säure-Reak- tion höchst.	Bemerkungen	Brom- ver- brauch
Benzolvorlauf	bis 79° mit 60%	—	—	—	—
90er Rohbenzol	vom Siedebeginn bis 100° müssen 90 bis 93% übergehen	—	—	Spez. Gewicht 0,86 bis 0,88	—
Gereinigtes 90er Benzol	vom Siedebeginn bis 100° müssen 90 bis 93% übergehen	wasserhell	1,5	Spez. Gewicht etwa 0,88	h. 0,8
Farbenbenzol	vom Siedebeginn bis 100° müssen 90 bis 93% übergehen	wasserhell	0,5	Spez. Gewicht etwa 0,88	h. 0,4
Gereinigtes 50er Benzol	50 bis 55% müssen bis 100° mind. 90% bis 120° übergehen	wasserhell	1,5	Spez. Gewicht etwa 0,88	h. 0,8
Reinbenzol	vom Siedebeginn an müssen 90% innerhalb 0,6°, 95% innerhalb 0,8° übergehen	wasserhell	0,3	Spez. Gewicht etwa 0,88	h. 0,5
Rohtoluol	Siedebeginn nicht unter 100°, bis 120° mindestens 90%	—	—	—	—
Gereinigtes Toluol	Siedebeginn nicht unter 100°, bis 120° mindestens 90%	wasserhell	0,5	Spez. Gewicht etwa 0,87	h. 0,8
Reintoluol	vom Siedebeginn an müssen 90% innerhalb 0,6°, 95% innerhalb 0,8° übergehen	wasserhell	0,3	Spez. Gewicht etwa 0,87	h. 0,8
Rohxylol	Siedebeginn nicht unter 120°, bis 150° mindestens 90%	wasserhell bis gelblich	—	—	—
Gereinigtes Xylol	Siedebeginn nicht unter 120°, bis 145° mindestens 90%	wasserhell	3,0	Spez. Gewicht etwa 0,86 lichtbeständig	—
Reinxylol	vom Siedebeginn an müssen 90% innerhalb 3,6°, 95% innerhalb 4,5° übergehen	wasserhell	2,0	Spez. Gewicht etwa 0,86	h. 2,5
Rohes Lösungsbenzol	Siedebeginn nicht unter 120°, bis 180° mindestens 90%	—	—	—	—
Rohes Lösungs- benzol I	Siedebeginn nicht unter 120°, bis 160° mindestens 90%	wasserhell bis gelb	—	—	—
Rohes Lösungs- benzol II	Siedebeginn nicht unter 135°, bis 180° mindestens 90%	wasserhell bis gelb	—	—	—
Gereinigtes Lösungs- benzol I	Siedebeginn nicht unter 120°, bis 160° mindestens 90%	wasserhell b. schwach gelblich	3,0	Spez. Gewicht etwa 0,87 lichtbeständig; schwach und mild von Geruch	—
Gereinigtes Lösungs- benzol II	Siedebeginn nicht unter 135°, bis 180° mindestens 90%	wasserhell bis gelblich	Aus- scheidung braungelb. harzarti- ger Massen gestattet	Spez. Gewicht etwa 0,89 oder höher; nicht ganz lichtbestän- dig; milder, nicht roheteerölicher Ge- ruch	—
Schwerbenzol	Siedebeginn nicht unter 160°, bis 200° mindestens 90%	—	—	—	—

mit konz. Schwefelsäure und Erwärmen vollständig. In der Farbentechnik dient es zur Darstellung der Nitrotoluole, der Toluidine, der Toluolsulfonsäuren, des Benzylchlorids und Benzotrichlorids, somit auch mittelbar des Benzaldehyds und der Benzoesäure.

Für seine Untersuchung ist die Siedepunktbestimmung und die Schwefelsäurereaktion maßgebend. Reines Toluol muß zu 95% innerhalb 0,8° überdestillieren (siehe Tabelle S. 224).

Die Eigenschaften des käuflichen Reinxylois ergeben sich aus der Tabelle. Es stellt ein Gemisch der drei isomeren Xylole vor:

I. Orthoxyloil. Farblose, bei 142° siedende Flüssigkeit; es liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die bei 102° schmelzende o-Toluylsäure und wird durch Chromsäure vollständig verbrannt.

II. Metaxyloil. Farblose, bei 140° siedende Flüssigkeit, die durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen, durch Chromsäure zu Iso-phthalsäure oxydiert wird.

III. Paraxyloil. Farblose, bei 15° (Lunge - Köhler, 5. Aufl., S. 248) schmelzende Krystalle (vergl. hierzu S. 231). Siedep. 138,5°. Verdünnte Salpetersäure oxydiert es zu p-Toluylsäure (Schmelzp. 178°), Chromsäure zu Terephthalsäure.

Das Xyloil dient zur Darstellung der Xylidine.

Kraemer und Spilker (Muspratt, 4. Aufl., 8, S. 38) gaben für die durchschnittliche Zusammensetzung der Handelsbenzole folgende Zahlen an:

	90 proz. Benzol	50 proz. Benzol	0 proz. Benzol	Lösungs- benzol bis 160°	Lösungs- benzol bis 175°	Schwer- benzol
	%	%	%	%	%	%
Benzol . . . . .	84	43	15	—	—	—
Toluol . . . . .	13	46	75	5	—	—
Xyloil . . . . .	3	11	10	70	35	5
Cumol . . . . .	—	—	—	25	60	80
Neutrales Naphthalinöl	—	—	—	—	5	15

Nicht berücksichtigt sind bei dieser Zusammenstellung unter anderem vor allem Cumaron und Inden, von welchem letzterem im Schwerbenzol bis 40% und auch in dem bis 175° siedenden, wenig gewaschenen Lösungsbenzol II noch etwa 6% enthalten sein können. Unter Benzol und Toluol sind die reinen Kohlenwasserstoffe, unter Xyloil und Cumol die Gemische der drei isomeren Di- und Trimethylbenzole, wie sie im Teer vorkommen, verstanden. Als neutrales Naphthalinöl werden die flüssigen Begleiter des Naphthalins mit starkem Naphthalin Gehalt, welche auch das Tetra-, Penta- und das Hexamethylbenzol enthalten, bezeichnet.

Die genaue Zusammensetzung der Handelsbenzole geben die Genannten auf Grund sorgfältiger analytischer Untersuchung an gleicher Stelle wie folgt:

	90 proz. Benzol %	50 proz. Benzol %	0 proz. Benzol %	Bemerkungen
Wasser . . . . .	0,060	—	—	Der Wassergehalt des 90 proz. Benzols zeigt sich in der Regel nur im Sommer und kurze Zeit nach seiner Darstellung.
Paraffine . . . . .	0,100	0,25	0,50	
Schwefelkohlenstoff . .	0,686	0,39	—	
Bromaddierende Körper . . . . .	1,202	1,23	0,82	
davon Thiophen . . . . .		(0,264 %)		
Benzol . . . . .	80,922	45,37	13,54	
Toluol . . . . .	14,850	40,32	73,42	
Xylol . . . . .	2,180	12,44	11,69	

Dieser Zusammensetzung sowie der obigen Tabelle über die Siedegrenzen und spez. Gewichte der Handelsbenzole entsprechen folgende ungefähre Siedegrenzen für normalen Luftdruck von 760 mm:

Handelsbenzol I (90er Benzol):

81,0 bis 85° . . . . .	48,0%
„ 90° . . . . .	78,0 „
„ 95° . . . . .	87,5 „
„ 100° . . . . .	91,5 „

Handelsbenzol II (50er Benzol):

78,0 bis 90° . . . . .	3,0%
„ 95° . . . . .	31,0 „
„ 100° . . . . .	52,0 „
„ 105° . . . . .	67,0 „
„ 110° . . . . .	77,0 „
„ 115° . . . . .	84,0 „
„ 120° . . . . .	90,0 „

Handelsbenzol III (0er Benzol):

101 bis 105° . . . . .	11,0%
„ 110° . . . . .	49,0 „
„ 115° . . . . .	79,0 „
„ 119,5° . . . . .	90,0 „
„ 120° . . . . .	91,0 „
„ 125° . . . . .	95,0 „

Handelsbenzol IV (Rohxylol):

125 bis 130° . . . . .	30,0%
„ 135° . . . . .	60,0 „
„ 140° . . . . .	87,0 „
„ 141,5° . . . . .	90,0 „

Handelsbenzol V (Lösungsbenzol I):

135 bis 140° . . . . .	20,0%
„ 145° . . . . .	50,0 „
„ 150° . . . . .	75,0 „
„ 155° . . . . .	85,0 „
„ 159° . . . . .	90,0 „
„ 160° . . . . .	91,0 „

Handelsbenzol VI (Lösungsbenzol II):

147 bis 150° . . . . .	5,0%
„ 155° . . . . .	25,0 „
„ 160° . . . . .	50,0 „
„ 165° . . . . .	72,0 „
„ 170° . . . . .	84,0 „
„ 173° . . . . .	90,0 „
„ 175° . . . . .	91,0 „

**Handelsschwerbenzol:**

160 bis 165° . . . . .	15,0%
„ 170° . . . . .	45,0,,
„ 175° . . . . .	70,0,,
„ 180° . . . . .	82,0,,
„ 187° . . . . .	90,0,,
„ 190° . . . . .	91,0,,

**Cumul:**

165 bis 166° . . . . .	7,0%
„ 168° . . . . .	37,0,,
„ 170° . . . . .	70,0,,
„ 172° . . . . .	90,0,,

Das Mischungsverhältnis der Benzolkohlenwasserstoffe in den Handelsbenzolen kann erheblich schwanken, und die auf S. 226 tabellarisch gegebene Zusammensetzung entspricht daher keineswegs konstanten Gemischen, sondern sie zeigt nur die mittleren Werte typgemäßer Handelserzeugnisse. So z. B. erfüllen nach Kraemer und Spilker folgende künstliche Gemische bezüglich der Siedegrenzen die Anforderungen für 90proz. Benzol:

1. 82,0% Benzol und 18% Toluol,
2. 92,2% Benzol und 7,8% Xylol,
3. 90,0% Benzol, 5,0% Toluol und 5,0% Xylol,
4. 82,0% Benzol, 15,0% Toluol und 3,0% Xylol,

von denen aber nur das letztere in seiner Zusammensetzung einem typgemäßen 90er Handelsbenzol ungefähr gleichkommt.

**a) Bestimmung des spez. Gewichts.**

Das spez. Gewicht wird mit dem Aräometer oder einer Mohrschen Wage bestimmt. Nach F. Frank (Chem. Ind. 1901, 262) sind die durchschnittlichen spez. Gewichte der im Handel vorkommenden Sorten folgende:

Reinbenzol . . . . .	0,883 bis 0,885
Benzol, frei von Thiophen . . . . .	0,883 „ 0,884
Toluol . . . . .	0,870 „ 0,871
Xylol . . . . .	0,867 „ 0,869
Benzol 90% . . . . .	0,880 „ 0,883
Benzol 50% . . . . .	0,875 „ 0,877
Benzol 0% . . . . .	0,870 „ 0,872
Lösungsbenzol bis 160° siedend . . . . .	0,874 „ 0,880
Lösungsbenzol bis 175° siedend . . . . .	0,890 „ 0,910
Handelsschwerbenzol . . . . .	0,920 „ 0,945

Ein niedrigeres spez. Gewicht als die hier gegebene untere Grenze deutet auf die Gegenwart von Benzinkohlenwasserstoffen, ein höheres auf größeren Gehalt an Schwefelkohlenstoff oder ungenügende Wäsche.

**b) Bestimmung der Siedegrenzen.**

Die heute übliche Methode zur Bestimmung der Siedegrenzen der Handelsbenzole gründet sich auf die Anregungen von Lunge (Chem. Ind. 1884, 150) und Bannow, ferner auf die Ergebnisse einer Arbeit

von Lenders (Chem. Ind. 1889, 169) über den Einfluß des Barometerstands auf die Siedepunkte der Benzolkohlenwasserstoffe. Fig. 8 und 9 zeigen den Apparat zur Ausführung der Destillation, wie er von Kraemer und Spilker (Muspratt, 4. Aufl., 8, S. 35) beschrieben wird. Als Siedegefäß dient eine, aus 0,6 bis 0,7 mm starkem Kupferblech getriebene Blase (Fig. 8) von 150 ccm Inhalt und kugelförmiger, am Boden schwach abgeflachter Gestalt mit einem 25 mm langen, oben 22, unten 20 mm weiten Stutzen zur Aufnahme des Siederohrs. Letzteres ist aus Glas hergestellt und besitzt bei 14 mm Weite eine gesamte Länge von 150 mm. In der Mitte ist es zu einer 30 mm weiten Kugel aufgeblasen, über welcher in einer Entfernung von 10 mm das 8 mm weite Siederohr nahezu rechtwinklig angeschmolzen ist. Siederohr und Blase werden durch einen guten

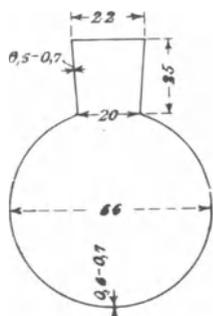


Fig. 8. Siedegefäß.

Korkstopfen miteinander verbunden. Zum Erhitzen der Blase dient ein einfacher, vollkommen mit blauer Flamme brennender Bunsenbrenner von etwa 7 mm Rohrweite oder eine dementsprechende Benzin- oder Spirituslampe. Der Brenner befindet sich in einem mit einer kleinen Tür versehenen Blechmantel, welcher je 10 mm über dem unteren und unter dem oberen Rand 4 runde Löcher zur Zirkulation der Verbrennungsluft besitzt (siehe Fig. 9). Dieser kleine Ofen wird oben mit einer Asbest-

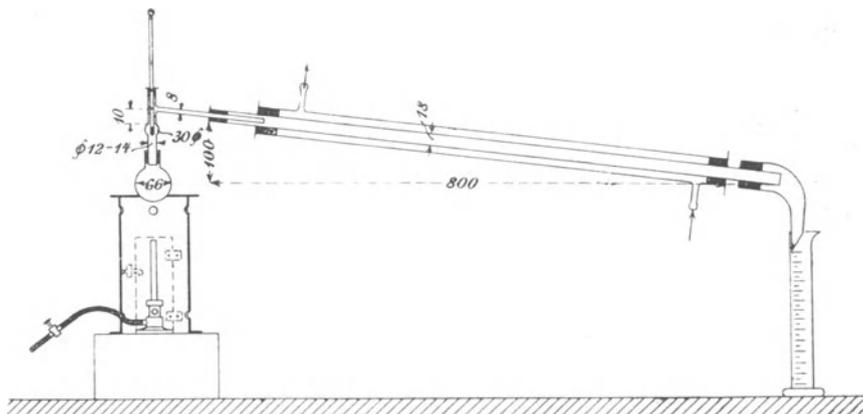


Fig. 9. Destillationsapparatur.

platte bedeckt, in deren Mitte sich eine runde Öffnung von 50 mm Weite befindet, in welche die kupferne Blase eingesetzt wird. Das Kühlrohr des gläsernen Liebig'schen Kühlers besitzt eine Länge von 800 mm bei 18 mm Weite und ist so geneigt, daß der Ausfluß 100 mm tiefer liegt als der Eingang. Das aus dünnem Glas gefertigte, für Reinebenzole in  $\frac{1}{10}$ , für Handelsprodukte in  $\frac{1}{5}$  Grad eingeteilte Thermo-

meter soll etwa den halben Durchmesser des Siederohrs besitzen und muß so angebracht sein, daß sich das Quecksilbergefäß gerade in der Mitte der Kugel des Siederohrs befindet; es ist von Zeit zu Zeit mit einem geprüften Normalthermometer zu vergleichen. Aus dem Kühler wird das Destillat mittels eines gekrümmten Vorstoßes in einen Meßzylinder von 100 ccm ohne Hals eingeführt, an dessen Wandung es herabläuft.

Die Füllung der Blase beträgt 100 ccm, und die Destillation wird so geleitet, daß in der Minute 5 ccm (d. h. in der Sekunde 2 Tropfen) übergehen; sie ist beendet, wenn 95 ccm überdestilliert sind. Um die durch den wechselnden Barometerstand verursachte Fehlerquelle auszuschalten, verwendet man vorteilhaft ein einstellbares Thermometer oder stellt nach dem Vorgang von Bannow die Thermometerskala dadurch ein, daß man aus der gleichen Blase 100 ccm destilliertes Wasser abtreibt und als Siedepunkt des Wassers ( $100^{\circ}$ ) den Stand des Thermometers ansieht, den es zeigt, wenn 60 ccm Wasser sich in der Vorlage befinden. Man kann sich gegebenenfalls auch der aus den Arbeiten von Lenders hervorgehenden Korrektionszahlen bedienen.

#### e) Bestimmung des Mischungsverhältnisses der Benzolkohlenwasserstoffe.

Einen genauen Einblick in die Mischungsverhältnisse der zu untersuchenden Benzole gewinnt man nur auf dem Wege der fraktionierten Destillation unter Anwendung einer größeren Materialmenge und einer gut wirkenden Kolonne. Infolge des Auseinanderliegens der Siedepunkte: Benzol =  $80,5^{\circ}$ , Toluol =  $111,0^{\circ}$ , Xylol =  $138$  bis  $142^{\circ}$ , Cumole =  $163$  bis  $175^{\circ}$  ist die Destillation leicht durchführbar in gläsernen Kolonnenapparaten, von denen Kreis (Ann. 254, 259) eine Anzahl auf ihren Wirkungswert bei Gemischen von Benzol und Toluol geprüft hat. Erwähnt seien hier die Apparate von Hempel und Monnet (Mon. scient. 1887, 335; Chem.-Ztg. 11, Rep. 177; 1887) und für die Fraktionierung im größeren Maßstabe die ganz aus Metall und nach dem Muster der großen Kolonnenapparate gebaute Laboratoriumskolonne von Claudon und Morin (Bull. de la Soc. chim. 48, 804; Zeitschr. f. angew. Chemie 2, 85; 1888).

Nach Kraemer und Spilker (a. a. O.) geschieht diese Destillation nach Übereinkommen in einer Blase aus Kupferblech in der aus Fig. 10 ersichtlichen Form und Größe unter Anwendung von 1 kg des betreffenden Benzols. Als Kolonne dient ein Le Bel-Henninger'scher Kugelaufsatz von 60 cm Länge, Weite und Stellung des Kühlers und Destillationsgeschwindigkeit sind die gleichen wie auf S. 228f. beschrieben. Die Destillate dagegen werden in tarierten Flaschen aufgefangen und gewogen.

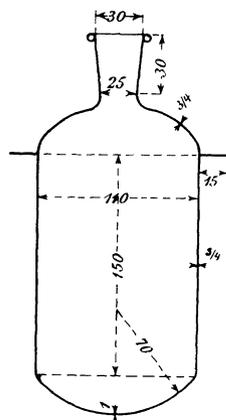


Fig. 10. Destillationsblase.

Man fängt die einzelnen Fraktionen stets wie folgt auf:

bei 50- und 90er Benzol:  
 bis 79° = Benzolvorlauf,  
 79 „ 85° = Benzol,  
 85 „ 105° = Zwischenfraktion,  
 105 „ 115° = Toluol,  
 Rest = Xylol.

bei Reinbenzol:  
 bis 79° = Vorlauf,  
 79 „ 81° = Benzol,  
 Rest = Nachlauf.

bei Toluol:  
 bis 109° = Vorlauf,  
 109 „ 110,5° = Toluol,  
 Rest = Nachlauf.

bei Xylol:  
 bis 135° = Vorlauf,  
 135 „ 137° = p-Xylol,  
 137 „ 140° = m-Xylol,  
 140 „ 145° = o-Xylol,  
 Rest = Nachlauf.

Nach dieser Vorschrift geben normale Handelsbenzole im Mittel folgende Zahlen:

	90 er Benzol	50 er Benzol
Vorlauf . . . . .	1,0%	0,3%
Benzol . . . . .	78,8 „	18,3 „
Zwischenfraktion . . . . .	10,0 „	47,5 „
Toluol . . . . .	8,0 „	23,7 „
Xylol . . . . .	2,0 „	10,0 „
Destillationsverlust . . . . .	0,2 „	0,1 „
	Reinbenzol	Toluol
Vorlauf . . . . .	0,5%	0,3%
Benzol . . . . .	98,0 „	—
Toluol . . . . .	—	97,3 „
Nachlauf . . . . .	1,2 „	2,2 „
Destillationsverlust . . . . .	0,3 „	0,2 „
	Xylol:	
Vorlauf . . . . .		1,3%
p-Xylol . . . . .		15,0 „
m-Xylol . . . . .		76,5 „
o-Xylol . . . . .		5,0 „
Nachlauf . . . . .		2,0 „
Destillationsverlust . . . . .		0,2 „

Die Trennung der drei isomeren Xylole:

Para-Xylol, Siedepunkt 138,5 korr.  
 Meta-Xylol, „ 140 „  
 Ortho-Xylol, „ 142 „

gelingt natürlich auf dem Wege der fraktionierten Destillation nicht vollständig. Sie ist aber zur Beurteilung des Wertes des Xylolgemisches von Wichtigkeit, weil die drei Isomeren nicht gleichen technischen Wert besitzen. Nach O. Jacobsen (Ber. 10, 1009; 1877) besteht das

technische Teerxylole aus 70 bis 75% Metaxylole, 20 bis 25% Paraxylole und 10 bis 15% Orthoxylole; seine Zusammensetzung wird wohl mit der Natur des Teers, aus dem es stammt, wechseln. Es kann ferner bis zu 10% Äthylbenzol (Noelting und Palmar, Ber. 24, 1955; 1891) enthalten und auch größere Mengen flüssiger paraffinartiger Körper, welche selbst von rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen werden.

Jacobsen hat ein Trennungsverfahren angegeben, das auf dem Umstand beruht, daß Ortho- und Metaxylole schon von kalter konz. Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden, deren Natronsalze sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen lassen, daß dagegen Paraxylole selbst in der Wärme von konz. Schwefelsäure kaum angegriffen und erst von schwach rauchender Säure unter Bildung einer Sulfosäure gelöst wird. Hierbei bleiben die paraffinartigen Bestandteile zurück und können gewogen werden.

Levinstein (Journ. Soc. Chem. Ind. S. 77, 1884) hat ein ähnliches Verfahren ausgearbeitet, bei dem er gleichzeitig noch das verschiedene Verhalten der isomeren Xylole gegen verdünnte Salpetersäure berücksichtigt. Nach Reuter (Ber. 17, 2028; 1884) ist das Verfahren zu verwerfen, da es einen viel zu niedrigen Gehalt an Paraxylole ergibt. Reuter (Chem.-Ztg. 13, 830, 850; 1889) selbst hat dann eine Methode angegeben, welche auf der Tatsache beruht, daß eine Schwefelsäure von wenig mehr als 80% Gehalt auf m-Xylole noch unter Bildung der Sulfosäure einwirkt, dagegen auf o- und p-Xylole nicht, und daß ferner beim Sulfurieren des rückständigen Gemisches von o- und p-Xylole mit einem Überschuß von Schwefelsäure die Sulfosäure des p-Xyloles aus der Reaktionsmasse auskrystallisiert, die des o-Xyloles dagegen flüssig bleibt.

Ein ähnliches Verfahren zur Bestimmung des Metaxyloles im Handelsxylole hat Crafts (Compt. rend. 114, 1110; 1892; Chem.-Ztg. 16, Rep. 195; 1892) angegeben. Börnstein und Kleemann (Ber. 24, Ref. 486; 1891) trennen die isomeren Xylole durch die Xylidine bzw. das verschiedene Verhalten derselben gegen trockene schweflige Säure. Friedel und Crafts (Compt. rend. 101, 1218) endlich haben eine Methode zur Trennung des Äthylbenzols vom Orthoxylole aufgefunden.

Die Bestimmung des Paraxyloles kann, namentlich in paraxyloleichen Fraktionen, in der Weise geschehen, daß man durch Zusatz einer ausreichenden Menge von reinem Paraxylole den Erstarrungspunkt des Gemisches auf über 0° bringt.<sup>8</sup> An Hand einer Tabelle über die Erstarrungspunkte von künstlichen Paraxylolegemischen kann man dann den Gehalt der zu untersuchenden Probe an Paraxylole berechnen. Der Schmelzpunkt des reinen Paraxyloles liegt nach den Angaben der Literatur (Lunge - Köhler, Steinkohlenteer, 5. Aufl., S. 248; Weger, Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 338; 1909) bei +15°; nach Untersuchungen des Verfassers scheint der Schmelzpunkt des reinen Präparats jedoch diese Höhe nicht zu erreichen, da ein durch wiederholtes Fraktionieren und Abschleudern weitgehend gereinigtes Paraxylole nur den Schmelzpt. +13,15° korr. aufwies. Metaxylole und Orthoxylole bleiben auch bei niedrigen Temperaturen flüssig.

Auf eine Reihe von ausländischen Arbeiten, die die Ermittlung der Zusammensetzung von Handelsbenzolen auf Grund von Siedeanalysen, Dichte- und Gefrierpunktsbestimmungen unter Benutzung von geeigneten Tabellen erstreben, sei hingewiesen: A. Edwards (Chem. Centralblatt 1916, II, 349); P. E. Spielmann (Chem. Centralblatt 1918, II, 1090 und Zeitschr. f. angew. Chemie 30, II, 138; 1917); F. B. Jones (Chem. Centralblatt 1919, IV, 281); W. J. Jones (Chem. Centralblatt 1919, IV, 569); H. G. Colman (Chem. Centralblatt 1919, IV, 848).

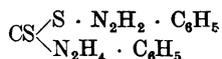
Die Benutzung des Refraktometers zum Zwecke der Betriebskontrolle bei der Fabrikation von Benzolen versuchte A. Karpinski (Petroleum 13, 760; 1917/18).

Für die analytisch wohl selten in Frage kommende Trennung der isomeren Trimethylbenzole verdanken wir O. Jacobsen (Ber. 9, 256; 1876) ein auf das verschiedene Verhalten der Sulfamide gegen Alkohol gegründetes Verfahren.

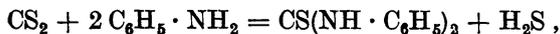
#### d) Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen.

Die meisten dieser Verunreinigungen, besonders fette Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff und Thiophen, finden sich vermöge ihrer niedrigen Siedepunkte gerade im 90 proz. Benzol besonders angehäuft; andere, z. B. Inden, Cumaron, Äthylbenzol usw., mehr in den höheren Fraktionen. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung dieser Verunreinigungen dienen vornehmlich die folgenden Methoden.

**1. Schwefelkohlenstoff.** Der Nachweis gelingt nach Liebermann und Seyewitz (Ber. 24, Ref. 788; 1891) am besten mit Phenylhydrazin. 10 ccm des zu untersuchenden Benzols werden mit 4 bis 5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln etwa 1 bis 1½ Stunden stehen gelassen. Bei einem Gehalt von nur 0,2 Gewichtsprozenten an Schwefelkohlenstoff erscheint der entstehende Niederschlag von phenylsulfocarbazinsäurem Phenylhydrazin



noch ganz dick, die Flüssigkeit erfüllend, ist bei 0,03% noch ganz deutlich und scheint bei 0,02% an der Grenze der Reaktion angelangt zu sein. Zweckmäßig regt man die Bildung des Niederschlags durch Hineinwerfen eines Kryställchens von Sulfocarbazid an. Empfindlicher wird die Reaktion noch, wenn man das betreffende Benzol vorher destilliert und den Vorlauf, in welchem sich der Schwefelkohlenstoff anhäuft, zur Untersuchung verwendet. E. Votoček und R. Potmešil (Chem.-Ztg. 25, Rep. 275; 1901) benützen zum Nachweis des Schwefelkohlenstoffs die Hofmannsche Reaktion



welche namentlich in alkalischer Lösung rasch verläuft. Das gebildete Alkalisulfid kann durch die Nitroprussidreaktion sicher und scharf

nachgewiesen werden; die Reaktion ist sehr schnell, und der Nachweis soll nicht mehr als 15 Minuten in Anspruch nehmen.

Das Verfahren von Liebermann und Seyewitz kann gleichzeitig zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs dienen, wird aber, als zu zeitraubend, in den Fabriken kaum angewendet. Das gleiche gilt von Holland und Phillips' (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 296) Rhodanammonium-Methode sowie dem sonst sehr genauen Verfahren von Goldberg (Zeitschr. f. angew. Chemie 12, 75; 1899). Dagegen wird die auf der A. W. Hofmann'schen (Ber. 13, 1732; 1880) Xanthogenatreaktion beruhende Methode (vgl. Nickels, (Chem. News 43, 148), Biehringer (Dinglers Polytechn. Journ. 276, 78; Journ. f. Gasbel. 33, 341; 1890) und Schmitz - Dumont (Chem.-Ztg. 21, 487, 510; 1897) der titrimetrischen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs als wasserunlösliches Kupferxanthogenat heute ganz allgemein ausgeführt, und zwar nach folgender Vorschrift: 50 g des zu untersuchenden Benzols werden mit 50 g alkoholischer Kalilauge (11 g KOH in 90 g absolutem Alkohol) gut gemischt und einige Stunden bei Zimmertemperatur der Ruhe überlassen. Dann wird mit etwa 100 ccm Wasser geschüttelt, die wässrige Lösung vom Benzol getrennt und das Benzol noch einige Male mit Wasser gewaschen; die Waschwässer werden mit der xanthogenathaltigen wässrigen Lösung vereinigt. Die gesamte Lösung oder ein aliquoter Teil wird mit einer Kupfersulfatlösung titriert, die 12,475 g krystallisierten Kupfervitriol im Liter enthält, und von der 1 ccm = 0,0076 g CS<sub>2</sub> entspricht. Man neutralisiert mit Essigsäure und läßt so lange Kupferlösung einfließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf Filtrierpapier neben einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung gebracht, an der Berührungsstelle eine rotbraune Zone von Ferrocyankupfer entstehen läßt. Der Endpunkt der Titration läßt sich auch daran erkennen, daß der entstandene, anfangs fein verteilte Niederschlag von Kupferxanthogenat sich zusammenzuballen beginnt. Bis zu einem Gehalt von 5% CS<sub>2</sub> reicht die angegebene Menge von alkoholischer Kalilauge aus, also für 90- und 50er Benzol mit einem durchschnittlichen Gehalt von 0,2 bis höchstens 1,0% bzw. 0,0 bis 0,5% unter allen Umständen. Dagegen enthalten Benzolvorläufe häufig über 5% CS<sub>2</sub>; es ist dann entweder die Menge des angewandten Vorlaufs zu verringern oder die Menge der Kalilauge zu erhöhen. Höher siedende Benzole sind frei von CS<sub>2</sub>. Vgl. auch Stavorius (Journ. f. Gasbel. 49, 8; 1906).

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Schwefels ohne Rücksicht auf die Form, in der er anwesend ist, so können auch die in der Mineralölindustrie gebräuchlichen Methoden verwendet werden. Fußend auf Versuchen von Irwin (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, 440), der den Schwefelgehalt durch Verbrennen des Benzols in einer Lampe bestimmte, hat K. Schenk (Chem.-Ztg. 38, 83; 1914) folgende Methode angeben:

Der Apparat (Fig. 11) besteht aus einem zweischenkligen Glaskölbchen, in dessen einen Schenkel ein eingeschliffenes Rohr bis auf den Boden hinabreicht. Der andere Schenkel trägt einen eingeschliffenen und mit Hahn versehenen Aufsatz, der in eine Capillare endet. Um dem

zu vergasenden Benzol eine möglichst große Oberfläche zu geben, wird das Gefäß lose mit Watte angefüllt und nach Einsetzen der beiden Schenkel tariert. Nachdem dann eine Probe des zu untersuchenden Benzols hineingegeben worden ist, wird bei geschlossenen Hähnen die genaue Größe der Einwage festgestellt. Für die Schwefelbestimmung wird der Apparat in ein Wasserbad geklammert, dessen Temperatur anfangs bei etwa 30 bis 35° C liegt. Das Benzol wird nun durch einen langsamen, gleichmäßigen Luftstrom vergast und das Benzoldampf-Luftgemisch an dem zur Capillare ausgezogenen Schenkel mit kleinem Flämmchen verbrannt. Während der Verbrennung läßt man je nach der Menge der in dem Benzol anwesenden höhersiedenden Kohlenwasserstoffe die Temperatur langsam bis auf 75° C steigen. Nachdem der aus der Capillare austretende Gasstrom entzündet ist, reguliert man durch eine Klemmschraube die Luftzuführung so, daß das Flämmchen etwa 0,5 bis 0,7 cm hoch brennt. Die Flammengröße läßt sich durch die Geschwindigkeit des Luftstromes leicht so einstellen, daß keinerlei Rußabscheidung eintritt. Die Verbrennungsgase werden wie bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgas nach Drehschmidt (vgl. S. 90) durch einen weiten Zylinder abgesaugt. Die Bestimmung muß, da ein Waschen der eingesaugten Luft nicht angängig ist, in säurefreiem Raume ausgeführt werden. Als Absorptionsflüssigkeit dient wie bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgas (vgl. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chemie 10, 302; 1897) verdünntes Wasserstoffsuperoxyd. 30 ccm 3proz. Wasserstoffperoxyd werden auf das doppelte Volumen verdünnt und auf drei Waschflaschen verteilt. Hinter die drei Wasch-

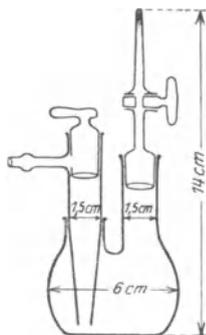


Fig. 11.  
Schwefelbestimmung  
im Benzol.

flaschen schaltet man zweckmäßig zum Schutze gegen etwa aus der Leitung zurücktretendes Wasser noch eine vierte Waschflasche. Die entstandene Schwefelsäure wird schließlich durch Titration mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator ermittelt. In der gleichen Menge Wasserstoffsuperoxyd muß die Acidität ermittelt und von den verbrauchten Kubikzentimetern  $\frac{n}{10}$ -Lauge abgezogen werden.

Mit Vorteil anwendbar ist auch die von Hempel (Gasanalytische Methoden 1900, 377) angegebene, von Graefe (Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie 1908, 6) abgeänderte Methode der Verbrennung in Sauerstoff (siehe S. 312). Vgl. Marcusson (Mitteilungen des Materialprüfungsamtes 1912, 130).

**2. Thiophen.** Eine charakteristische Reaktion zum Nachweis der Thiophene in Benzolen ist die mit Isatin und Schwefelsäure hervorbrachte Färbung. Sie ist für Thiophen prachtvoll blau (Indophenin), für Thiotolen blau mit rötlichem Stich, für Thioxen rotviolett. Die Reaktion  $C_8H_5N \cdot O_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NO \cdot S + H_2O$  wird wie folgt ausgeführt. In eine flache Porzellanschale, die vorher mit reiner Schwefelsäure ausgespült worden ist, werden auf einige Körnchen Isatin einige

Kubikzentimeter reine Schwefelsäure gegossen, darüber das Benzol geschichtet und mit einem Uhrglas bedeckt stengelassen. Bei thiophenhaltigem Benzol bilden sich blaue Ringe um das Isatin, die innerhalb einer Stunde nicht auftreten, falls das Benzol thiophenfrei war. Über die Ausführung der Reaktion vgl. auch F. W. Bauer (Ber. **37**, 1244, 3128; 1904), Storch (ebd. S. 1961) und Liebermann und Pleus (ebd. S. 2461).

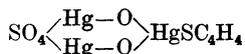
Als empfindliches Reagens auf Thiophen empfiehlt Liebermann (Ber. **20**, 3231; 1887) Nitrosylschwefelsäure oder Amylnitrit mit Schwefelsäure. Man stellt sich ein passendes Reagens her, wenn man reine Schwefelsäure unter Umrühren mit 8proz. Natriumnitrit versetzt und so lange in offenem Gefäße stehen läßt, bis sie 6 bis 7% Feuchtigkeit angezogen und sich ein großer Teil des sauren Kaliumsulfats ausgeschieden hat.

Bei der Prüfung eines Benzols auf Thiophen gibt man 2 bis 3 Tropfen des Reagens in ein Probierröhrchen, schichtet 1 ccm Benzol darüber und schüttelt. Die an der Wandung des Glases sich ausbreitende Säure färbt sich zunächst nur braun, dann aber bei Anwesenheit von Thiophen alsbald grün und schließlich prachtvoll blau. Bei größerem Thiophengehalt tritt die Reaktion augenblicklich ein, bei 2 bis 3% in einigen Minuten und bei sehr geringen Mengen erst nach etwa einer Viertelstunde. Nach Schwalbe (Ber. **37**, 324; 1904) versagt die Reaktion bei manchen neuerdings im Handel vorkommenden Kokereibenzenzen; Liebermann und Pleus (a. a. O.) erhielten aber auch hier die Reaktion nach etwa 3 Stunden. In solchen Sonderfällen kann man die Reaktion dadurch verbessern, daß man nach dieser Zeit das Benzol abgießt und die im Reagensglas bleibende Schwefelsäure mit ihrem mehrfachen Volum reiner konz. Schwefelsäure übergießt, wobei man meist eine schön blaue Lösung erhält.

Zur quantitativen Bestimmung des Thiophens im Handelsbenzol empfiehlt Denigès (Compt. rend. **120**, 628, 781; Ber. **28**, Ref. 348; 1895) eine viel freie Schwefelsäure enthaltende Lösung von Mercurisulfat, welche mit Thiophen einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, namentlich auch Wasser, unlöslichen Niederschlag von der Zusammensetzung  $(\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgO}_2) \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  gibt, aus welchem durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelwasserstoff das Thiophen in Freiheit gesetzt wird. Die Ausführung geschieht folgendermaßen: In einer 60 ccm fassenden Flasche vereinigt man 20 ccm der Quecksilberlösung (hergestellt aus 50 g HgO, 200 ccm konz. Schwefelsäure und 1 l Wasser) mit 2 ccm Benzol, verschließt die Flasche luftdicht und erwärmt sie eine Viertelstunde im kochenden Wasserbade unter zeitweiligem Schütteln. Nach dem Erkalten filtriert man den ausgeschiedenen Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht ihn mit heißem Wasser und trocknet bei 110 bis 115°. Das Gewicht des Niederschlags mal 0,0758 ergibt die Menge des Thiophens.

Man kann auch die Quecksilberlösung vor dem Zufügen des Benzols mit dem dreifachen Volumen acetonfreien Methylalkohols versetzen, wodurch vollständige Lösung des Benzols erfolgt und der Niederschlag

ohne Erwärmen in kürzester Frist ausfällt; dabei ist aber zu beachten, daß in letzterem Falle das Quecksilbersalz gegenüber dem Thiophen in großem Überschuß vorhanden sein muß, weil sonst ein Körper von der Zusammensetzung  $\text{SO}_4(\text{HgO})_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  fällt, der sich unter geeigneten Bedingungen übrigens gleichfalls zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Thiophens verwenden läßt. Titrimetrisch läßt sich die Bestimmung des Thiophens nach Denigès (Bull. Soc. Chim. [3] 15, 1064; Ber. 30, Ref. 1170; 1897) wie folgt ausführen: · 2 ccm Benzol werden mit 30 ccm acetonfreiem Methylalkohol gemischt, schnell mit 10 ccm einer Lösung aus 50 g rotem Quecksilberoxyd in 200 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser versetzt, tüchtig geschüttelt und nach 24stündigem Stehen die Verbindung



abfiltriert. 21 ccm des Filtrats, entsprechend 1 ccm Benzol, werden in einem Literkolben mit 350 ccm Wasser, 15 ccm Ammoniak, 10 ccm Cyankaliumlösung (eingestellt auf eine  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung) und 5 bis 6 Tropfen einer 20 proz. Jodkaliumlösung versetzt. Die gegebenenfalls durch Erwärmen geklärte Flüssigkeit wird darauf mit  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung bis zur bleibenden Trübung titriert. Wenn  $n$  die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung ist, dann ist die Menge des in 1 l Benzol enthaltenen Thiophens  $x = (n - 0,3 \text{ ccm}) \cdot 2,8 \text{ g}$ .

Nach André Meyer (Compt. rend. 169, 1402; 1919, Chem. Zentralbl. 1920, II, 517) läßt sich die titrimetrische Bestimmung des Thiophens auch in der Weise ausführen, daß man das überschüssige Quecksilber mit Ammoniumrhodanid unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator bestimmt. In einen Kolben mit eingeschliffenem Stopfen gibt man 75 ccm Methylalkohol, 20 ccm des Reagens von Denigès und 5 ccm des zu prüfenden Benzols. Ein Parallelversuch wird mit reinem Benzol angesetzt. Nach wiederholtem Umschütteln filtriert man von dem Niederschlag ab und entnimmt 10 ccm des Filtrats, die mit 20 ccm destilliertem Wasser, einigen Tropfen stickoxydfreier Salpetersäure und 1 ccm einer 20 proz. Eisenalaunlösung versetzt werden. Den Quecksilbergehalt dieser Lösung bestimmt man durch Titration mit einer  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung.

Dimroth (Ber. 35, 2032; 1902) hat gefunden, daß das Thiophen beim Behandeln von Benzol in der Siedehitze mit einer Quecksilberacetatlösung gebunden wird, und daß sich die Reaktion für die quantitative Bestimmung des Thiophens eignet. Paolini und Silbermann (Chem. Centralblatt 1916, I, 616) geben dieser Methode folgende Ausführung. Das Quecksilberoxyd, und zwar etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge, wird in der doppelten Gewichtsmenge Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung wird das zu prüfende thiophenhaltige Benzol zugesetzt und eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Er stellt eine Verbindung von der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{HgO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$  vor.

Schwalbe (Chem.-Ztg. 29, 895; 1905) hat die beiden Methoden nachgeprüft und gefunden, daß selbst völlig thiophenfreies Benzol mit Quecksilbersalzen die erwähnte Fällung gibt. Er erklärt daher die beiden Methoden für ungenau und hat auf die qualitative Indopheninreaktion zurückgegriffen, die er zu einer quantitativen kolorimetrischen Methode ausgestaltet hat, welche es gestattet, im Schüttelzylinder noch 0,5, im Schälchen noch 0,1% Thiophen zu entdecken.

Man kann Gehaltsunterschiede von 0,02% Thiophen gut erkennen, wobei 0,05% die untere, 0,5% die obere Grenze der Methode bezeichnet. Innerhalb dieser Grenzen aber bewegt sich der Gehalt der Handelsbenzole bzw. Reinbenzole an Thiophen.

Zur Ausführung der Bestimmungen sind eine Anzahl Testlösungen erforderlich, die man sich aus thiophenfreiem Benzol und absolut reinem Thiophen (ein von Kahlbaum bezogenes Präparat war analysenrein) bereiten muß. Die Konzentrationen 0,5, 0,25, 0,1, 0,075, 0,05, 0,025 und 0,01% reichen aus. Man bereitet sich ferner eine Auflösung von 0,5 g Isatin in 1000 g reiner konz. Schwefelsäure. Die Lösung ist monatelang haltbar. Es werden nun zweimal je 25 ccm Isatinschwefelsäurereagens in je einen 100 ccm-Meßkolben pipettiert, zu beiden Proben je 25 ccm reine konz. Schwefelsäure und zur einen 1 ccm der Benzol-Thiophen-Testlösung, zur anderen 1 ccm des zu untersuchenden Benzols hinzugefügt. Man verschließt mit dem Glasstöpsel, schüttelt 5 Minuten lang kräftig um, läßt absetzen und beobachtet auf weißer Unterlage die eintretende Färbung. Diese ist, falls der Thiophengehalt nicht unter 0,05% beträgt, unter allen Umständen zunächst oliv- bis bläulich-grün. Je geringer der Thiophengehalt, um so langsamer tritt die Färbung ein, und um so grünstichiger ist die zu beobachtende Nuance. Eine Beobachtungszeit von 15 Minuten genügt zur Erkennung des Resultates. Handelt es sich um Untersuchung eines Handelsbenzols, so fängt man mit 0,5% Test an und geht allmählich herunter. Der Test gibt in diesem Falle fast stets die sattere Nuance, der Gehalt der zu untersuchenden Probe ist also geringer. Bei Reinbenzolen genügt es, von 0,25%, ja 0,1% Test absteigend zu prüfen. Wie schon erwähnt, liegt bei 0,05% die Grenze der Anwendbarkeit der kolorimetrischen Methode. Merkwürdigerweise gibt nämlich bei der geschilderten Behandlung im geschlossenen Kolben ein Thiophengehalt von 0,025 überhaupt keine erkennbare Grünfärbung mehr, sondern lediglich graue, schwache Verfärbung der gelben Lösung des Isatinreagens. Führt man dagegen die Reaktion, wie es bei der qualitativen Prüfung mittels des Isatinschwefelsäurereagens üblich, im Porzellanschälchen aus, so erhält man bekanntlich anstandslos Grün- und bald auch Blaufärbung. Bedient man sich der Testlösungen von 0,025 und 0,01% Thiophengehalt, so kann man auch im Schälchen diese niederen Konzentrationen kolorimetrisch unterscheiden, wenn man zu je 25 ccm der 0,05 proz. Isatinlösung je 1 ccm Testbenzol und zu untersuchendes Benzol gibt.

**3. Paraffinkohlenwasserstoffe.** Das früher übliche Nitrierungsverfahren (vgl. die 4. Aufl. dieses Werkes, Bd. II, S. 729) ist wegen der ihm anhaftenden Fehlerquellen seither verlassen worden. Man bestimmt

die Paraffinkohlenwasserstoffe heute durch Überführung der Benzole in die wasserlöslichen Sulfosäuren und behält im Rückstand alle nicht sulfurierbaren oder durch rauchende Schwefelsäure unzerstörbaren Substanzen, mithin auch Naphthene und Schwefelkohlenstoff, und kann den letzteren, nach der vorerwähnten Methode bestimmt, davon in Abzug bringen. Das Verfahren ist nach Kraemer und Spilker (Muspratt, IV. Aufl., 8, S. 43) folgendes: In einem geräumigen Scheidetrichter werden 200 g der Probe mit 500 g rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt unter Vermeidung stärkerer Erwärmung eine Viertelstunde lang geschüttelt und dann 2 Stunden lang absetzen gelassen. Die verbrauchte Schwefelsäure wird abgezogen und diese Operation noch zweimal mit der gleichen Menge rauchender Schwefelsäure wiederholt. Nach Verbrauch von 1,5 kg dieser letzteren sind in der Regel die Kohlenwasserstoffe, außer den Paraffinen, dem Schwefelkohlenstoff und den Naphthenen, in Lösung gegangen. Man sammelt das im Scheidetrichter verbliebene Öl für sich und gießt die vereinigte Schwefelsäure auf ein gleiches Gewicht möglichst klein geschlagenen Eisens, das sich in einem Dreiliterkolben befindet, unter Umschütteln mit der Vorsicht, daß keine Erwärmung über 40° C dabei eintritt. Dann destilliert man die ungelösten Kohlenwasserstoffe über der freien Flamme in einen 100 ccm fassenden Scheidetrichter ab, bis außer dem zuerst übergegangenen Öl noch 50 ccm Wasser überdestilliert sind. Auf diese Weise wird alles etwa von den Sulfosäuren gelöste oder in mechanischer Verteilung darin befindliche Öl gewonnen und nach dem Abziehen des Wassers mit dem ursprünglich abgezogenen Öl vereinigt. Darauf wird die Gesamtmenge des Öls so oft mit je 30 g rauchender Schwefelsäure von 20% geschüttelt, bis keine Volumabnahme mehr stattfindet. Die Anzahl der Gramme des mit geringen Mengen Wassers nachgewaschenen Öls hat man durch 2 zu dividieren, um den Prozentgehalt der Probe an Paraffinen zu finden. Dieser steigt bei 90, 50 und 0er Benzol kaum über 1%; Toluol enthält in der Regel keine, Xylol dagegen oft bis 3% Paraffine.

**4. Ungesättigte und verharzbare Bestandteile.** Die Prüfung bezweckt, ob die Reinigung der Benzole durch die Schwefelsäurewäsche eine genügende war und ungesättigte und verharzbare Substanzen nach Möglichkeit entfernt sind. Dies wird festgestellt:

a) Durch eine Schwefelsäureprobe (vorgeschlagen von J. K. Smith, Chem.-Ztg. 23, 224; 1899), die nach Kraemer und Spilker wie folgt ausgeführt wird. In einem 15 ccm fassenden Präparatenfläschchen werden 5 ccm der Probe mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 5 Minuten lang kräftig geschüttelt, dann nach 2 Minuten langem Stehen mit einer Lösung von Kaliumbichromat in 50 proz. reiner Schwefelsäure verglichen, die sich in einem gleichen Fläschchen wie die Schwefelsäure der Probe befindet und gleichfalls mit 5 ccm reinsten Benzols überschichtet ist. Technische Benzole sollen bei diesem Vergleich der Farbe einer Lösung von 0,5 bis höchstens 3,0 g Bichromat in 1 l 50 proz. Schwefelsäure entsprechen (s. Typentabelle auf S. 224). Der Farbton der als Typen dienenden Lösungen ist längere Zeit haltbar, dagegen ist die Überschichtung derselben mit Reinbenzol für jeden Vergleich von neuem vorzunehmen.

b) Durch die Bromtitration mit einer Lösung von Kaliumbromid und Kaliumbromat von solcher Konzentration, daß durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure 8,0 g Brom aus 1 l in Freiheit gesetzt werden; 1 ccm Bromlösung entspricht 0,008 g Brom. Die Ausführung geschieht nach Kraemer und Spilker (Steinkohlenteer, Muspratts Chemie IV, 1912) wie folgt:

Man pipettiert 5 ccm der Probe in ein 50 ccm fassendes Gläschen mit Glasstopfen, fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu und läßt aus einer Bürette schnell so viel der  $\frac{n}{10}$ -Bromidbromatlösung (9,9167 g KBr + 2,7833 g KBrO<sub>3</sub> im Liter) zufließen, als nach 5 Minuten langem Schütteln von der Probe verbraucht wird. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, sobald das aufschwimmende Benzol nach 5 Minuten langem Stehen orangerot gefärbt bleibt, und 1 Tropfen des Benzols auf frisch vorbereitetem Jodkaliumstärkepapier augenblicklich eine dunkelblaue Färbung gibt. Die Feststellung des Endpunktes der Reaktion hat nicht später als nach 5 Minuten langem Stehen zu geschehen, da sonst der Eintritt von Brom in den Benzolkern begünstigt wird. Helles Licht muß ausgeschaltet werden; man wickelt deshalb die Flasche während des Schüttelns in ein dunkles Tuch.

Zur Erzielung eines zuverlässigen Ergebnisses bestimmt man erst in einer Vorprobe die ungefähre Menge der erforderlichen Bromlösung und führt hierauf zwei genaue Bestimmungen aus, aus deren Resultaten man das Mittel zieht. Unter Bromzahl wird die Menge Brom in Grammen verstanden, die von 100 ccm des zu prüfenden Benzols verbraucht werden. Die jetzt gültigen Anforderungen hinsichtlich des Bromverbrauchs der Handelsbenzole ergeben sich aus der auf S. 224 wiedergegebenen Typentabelle des Benzolverbandes.

Bei Benzolhomologen dürfte der Bromverbrauch im allgemeinen kein zuverlässiger Anhalt für die Beurteilung des Reinheitsgrades sein, da, wie schon erwähnt, diese Homologen an sich, wenn auch langsam, Brom substituierend aufnehmen. Die Einwirkung des Lichtes, die Gegenwart von Wasser und Bromwasserstoff, der Verdünnungsgrad und eine Reihe anderer Nebenumstände spielen hier eine mehr oder weniger bedeutende Rolle.

#### e) Unterscheidung der Benzole von den Benzinen des Erdöls, Braunkohlen- und Schieferteers usw.

Die Unterscheidung gelingt in vielen Fällen schon durch den Geruch, sicherer durch die Bestimmung des spez. Gewichts, welches bei Steinkohlenteerbenzolen nicht unter 0,870, bei den anderen Produkten dagegen selten über 0,700 beträgt. Bemerkenswert ist auch das verschiedene Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure und rauchende Schwefelsäure, welches zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung einer etwaigen Verunreinigung des Teerbenzols mit Petroleumbenzin u. dgl. dienen kann. Auf eine vergleichende Zusammenstellung von Allen (Chem. News 40, 101) sei aufmerksam gemacht.

Nach Lainer (Chem. Revue 1897, 55) wird Benzol beim Schütteln mit Spuren von höchstens 95 proz. Alkohol kräftig getrübt, während Benzin klar bleibt.

Hierzu fügt noch Gawałowski (Chem. Centralbl. 1897, I, 1038) das Verhalten gegen Pikrinsäure, welche in Petrolbenzin beinahe unlöslich ist, sich in Benzol jedoch sehr leicht mit dunkelgelber Farbe löst. Konz. Lösungen von Pikrinsäure in Benzol geben beim Versetzen mit Petrolbenzin einen krystallinischen Niederschlag der Säure.

Das Verhalten der beiden Klassen von Kohlenwasserstoffen gegenüber Steinkohlenteerpech benutzt Holde (Fischers Jahresber. 1895, 554) zum Nachweis der Verfälschung des einen mit dem andern. Er erschöpft gepulvertes Teerpech vollkommen mit hochsiedendem Petroleumdestillat, trocknet es und bewahrt es zum Versuch auf. Von diesem so präparierten Pech bringt er eine Messerspitze voll auf ein kleines Filter und übergießt es mit 5 ccm des zu prüfenden Benzins. Die Gegenwart des Benzols in Petrolbenzin von 0,64 und 0,7 spez. Gewicht kann man an der Gelbfärbung des Filtrats bis auf 5 bis 10% erkennen. In bis 35° siedendem Benzin erzeugte erst ein Zusatz von 10% Benzol deutliche Gelbfärbung mit präpariertem Pech. Durch Vergleichsproben kann man aus der Intensität der Färbung die annähernde Menge des zugesetzten Benzols erfahren. Umgekehrt kann man auch aus der Färbung eines Benzols durch Teerpech auf dessen Gehalt an Petroleumbenzin schließen.

K. Dieterich hat sich eingehend mit der Aufgabe der Analyse von Benzol und Benzin und ihren Gemischen für den besonderen Zweck der Verwendung als Motorbetriebsstoff beschäftigt. (Die Analyse und Wertbestimmung der Motorbenzine und -benzole und des Motorspiritus des Handels, Verlag des Mitteleuropäischen Motorwagen-Vereins, Berlin 1915.) Den bisher üblichen Untersuchungsmethoden wurde durch Dieterich die wertvolle Dracorubinprobe zugefügt, die auf der Eigenart des Dracorubinharzes beruht, in Benzin unlöslich zu sein, sich aber in Benzol und Spiritus mit prachtvoll blutroter Farbe zu lösen. Das Reagens kommt in Form eines mit dem Harz getränkten, dunkelrot lackartig aussehenden Papiers, des sog. Dracorubinpapiers, in den Handel. Dieses Papier gibt an n-Benzin, wie überhaupt benzolfreie Leichtbenzine, in der Kälte keinen Farbstoff ab, während sich schon geringe Mengen von Benzol im Benzin durch eine mit dem Prozentgehalt zunehmende rosa bis rote Färbung sofort anzeigen. Zur Herstellung von Farbstofflösungen, die man zur schätzungsweisen quantitativen Feststellung von Benzol in Benzinen verwenden will, verfährt man so, daß man das benzolfreie n-Benzin mit 10, 20, 30, 40 und mehr Prozent Benzol versetzt, das Dracorubinpapier hinzufügt, die so erhaltenen Lösungen, die mit dem Prozentsatz an Benzol immer stärker rot werden, in weiße Gläser bringt und mit den Farbstofflösungen vergleicht, die man bei der Untersuchung des betreffenden Motorbetriebsstoffes erhalten hat. Da sich diese Farbstofflösungen durch Luft und Licht verändern, so empfiehlt es sich, die Vergleichslösungen öfter frisch anzusetzen.

Nach Valenta (Chem.-Ztg. 30, 266; 1906) sind die leichten und schweren Destillate des Steinkohlenteers vollkommen löslich in Dimethylsulfat, während sich Petrolöle wenig oder gar nicht, Braun-

kohlenteeröle nach Graefe (Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, S. 134) nur wenig in Dimethylsulfat lösen. Durch Ausschütteln mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Dimethylsulfat kann man bei Gemischen von Steinkohlenteerölen mit schweren Petrolölen unmittelbar aus der Volumverminderung die Menge des Steinkohlenteeröls ablesen, bei Braunkohlenteerölen findet man stets etwa 10% mehr, vorausgesetzt, daß es sich um kein reines Braunkohlenteeröl handelt. Für Vergleichszwecke gibt Graefe in nachstehender Tabelle die Löslichkeit verschiedener reiner Öle und Gemische in der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Dimethylsulfat (vgl. auch Bd. I, S. 461, und diesen Band, S. 356 und 503).

Braunkohlenteeröle		Petrolöle	
Benzin . . . . .	20%	Leichtes Benzin . . . . .	12%
Solaröl . . . . .	30,,	Benzin . . . . .	15,,
Putzöl . . . . .	29,,	Schweres Benzin . . . . .	15,,
Helles Paraffinöl . . . . .	15,,	Russisches Petroleum . . . . .	6,,
Rotöl . . . . .	24,,	Amerik. Waterwhite . . . . .	4,,
Gasöl . . . . .	29,,	Amerik. Standardwhite . . . . .	4,,
Schweres Paraffinöl . . . . .	18,,	Galizisches Petroleum . . . . .	7,,
Sehr schweres Paraffinöl . . . . .	20,,	Paraffinum liquidum . . . . .	0,,
		Gasöl . . . . .	4,,

Hinsichtlich der Bestimmung von Benzol, Petroleum und Petroldestillaten in Terpentinöl sei auf Arbeiten von R. Böhme (Chem.-Ztg. **30**, 633; 1906), Marcusson (Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, II, 678; 1913) und Grotlich (Chem. Trade Journ. **1921**, 489) verwiesen.

Der Nachweis geringer Mengen von Toluol im Reinbenzol gelingt nach Raikow und Uerkewitsch (Chem.-Ztg. **30**, 295; 1906) durch Nitrieren des Kohlenwasserstoffs und Versetzen des Nitroprodukts mit festem Ätznatron bei gewöhnlicher Temperatur. Reines Nitrobenzol bleibt dabei farblos, während sich schon ein sehr geringer Gehalt an Nitrotoluol durch eine gelbbraune Färbung zu erkennen gibt.

#### f) Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit.

Für die Prüfung der Benzole auf ihre Eignung als Motorbetriebsstoff und auch als Terpentinölersatz in der Firnisindustrie ist vielfach die Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit im Gebrauch. K. Dietrich (Mitteleuropäischer Motorwagen-Verein 18, Berlin 1915) nimmt diese Bestimmung in folgender Weise vor: 10 cm des zu untersuchenden Motorenbenzins oder -benzols werden in ein Uhrglas gebracht, das an einem vollständig zugfreien Ort in Zimmertemperatur, die nur zwischen 15 und 20° schwanken darf, hingestellt wird. Zweckmäßig legt man ein schwarzes Papier, der besseren Beobachtung halber, unter. Das flache Uhrglas darf nicht durch andersgeartete Verdunstungsgefäße ersetzt werden, da sonst die Verdunstungsschicht und -fläche verändert und das Ergebnis beeinflusst wird. Man nimmt ein Uhrglas von 10 cm Durchmesser und 1 cm Tiefe, beobachtet, innerhalb welcher Zeit der Motorbetriebsstoff verdunstet ist und stellt gleichzeitig fest, ob die Verdunstung gleichmäßig, ob sie am Anfang schneller, am Ende langsamer geht und ob gegebenenfalls ein riechender, schwer verdunstender, öliger, weißer oder anderswie gearteter Rückstand bleibt. Gutes Motor-

benzol verdunstet innerhalb  $3\frac{1}{2}$  Stunden, während hochwertiges Benzin in weniger als zwei Stunden verdunstet.

In Amerika, wo diese Methode ebenfalls im Gebrauch ist, arbeitet man in der Weise, daß man 5 ccm des Materials in einer flachen Porzellanschale von ungefähr 4" Durchmesser verdampfen läßt. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die so festgestellten Verdampfungszeiten einer Reihe von flüchtigen Lösungsmitteln:

Reinbenzol . . . . .	$12\frac{1}{2}$ Min.	Terpentinöl . . . . .	340 Min.
90er Benzol . . . . .	16 „	Motorgasolin . . . . .	155 „
Rohbenzol . . . . .	26 „	Aceton . . . . .	5 „
Motorenbenzol . . . . .	27 „	Amylacetat . . . . .	100 „
50er Benzol . . . . .	28 „	Vergällter Spiritus . . . . .	18 „
Rohtoluol . . . . .	35 „	Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	$11\frac{1}{2}$ „
Reintoluol . . . . .	38 „	Schwefelkohlenstoff . . . . .	5 „
Reinxylo . . . . .	120 „	Äther . . . . .	2 „
Lösungsbenzol . . . . .	150 „	Chloroform . . . . .	$8\frac{1}{2}$ „
Schwerbenzol . . . . .	350 bis 450 „		

## II. Cumaronharz.

Das Cumaronharz, welches bei der Schwefelsäurewäsche der Handelsbenzole als Nebenerzeugnis entsteht, stellt in der Hauptsache ein Polymerisationsprodukt von Cumaron, Inden und ihren Homologen vor. Außer den grundlegenden Arbeiten von Kraemer und Spilker (Ber. 33, 2257; 1900) seien als bedeutsame Untersuchungen auf dem Cumaronharzgebiet die Veröffentlichungen von Marcusson (Chem.-Ztg. 43, 93, 109, 122; 1919; Mitteil. aus dem Materialprüfungsamt 1920, 69) und Wolff (Farben-Ztg. 22, 917, 945 sowie 23, 12) genannt. Vgl. auch Bottler, Über die Herstellung und Eigenschaften von Kunstharzen (München 1919, J. F. Lehmanns Verlag).

Als Ausgangsmaterialien für die Cumaronharzherstellung dienen sämtliche Rohbenzole bis zum Schwerbenzol, vornehmlich aber die an Cumaron und Inden reichsten Fraktionen von 160 bis 190°, die auch die hellsten und härtesten Harze liefern. Infolge der wechselnden Eigenschaften der Ausgangsstoffe schwanken die Eigenschaften der Cumaronharze außerordentlich, und es sind zähflüssige bis springharte und schwarze bis hellgelbe Sorten mit allen Zwischenstufen im Handel. Als Verunreinigung kann das Cumaronharz Säureharze, Teeröle, Phenylxylyläthan und ähnliche Kondensationsprodukte sowie Mineralstoffe enthalten. Der mehr oder weniger hohe Gehalt an solchen Bestandteilen beeinflußt die Eigenschaften in hohem Grade.

**Verwendung.** Als Ersatz für Kolophonium, Schellack und andere Naturharze hat sich das Cumaronharz, namentlich in der Firnis- und Lackindustrie, einen Markt erobert. Es wird ferner wegen seines geringen Leitvermögens für Wärme und Elektrizität als Isoliermaterial vielfach verwendet. Die zähflüssigen Sorten haben sich für die Herstellung von Zeitungsdruckfarbe, die hellen und harten Sorten für die Herstellung von Buchdruckfarbe als geeignet erwiesen.

**Untersuchung.** Das Cumaronharz stellt eine hellgelbe bis braunschwarze Harzmasse vor, deren Härte zwischen zähflüssig und spring-

hart schwankt. Der Erweichungspunkt der springharten Arten liegt im allgemeinen bei 50 bis 60° (nach Kraemer-Sarnow); es kommen jedoch auch Harze von über 100° Schmelzpunkt vor. Es löst sich leicht und ohne Rückstand in Benzolen und Teerölen; je nach seiner Qualität ist es ganz oder teilweise löslich in Alkohol, Äther, Benzin, Aceton und Mineralöl. Die Lösungen der harten Sorten in leicht flüchtigen Lösungsmitteln hinterlassen beim Verdunsten in dünner Schicht das Harz als glänzenden, geschmeidigen Lacküberzug. Mit Pech, Asphalt und Naturharz läßt es sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Die Reaktion des gut gereinigten Harzes ist neutral, der Gehalt an Asche, die meist aus Natriumsulfat besteht, gering. Um eine angemessene Verarbeitung und eine Beurteilung der Verwendungsmöglichkeit für die verschiedenen Cumaronharzsorten zu ermöglichen, hat man eine Einteilung der Harze in 34 verschiedene Arten getroffen, die sich auf den nach bestimmten vereinbarten Methoden festgestellten Härte- und Helligkeitseigenschaften aufbaut.

	Hell 10 proz. Lösung nicht dunkler als 15 g K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ;	Hellbraun 3½ proz. Lösung nicht dunkler als 15 g K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ;	Braun Künstliches Licht schimmert durch 10 proz. Lösung	Dunkel Künstliches Licht schimmert durch 5 proz. Lösung	Schwarz Künstliches Licht schimmert nicht mehr durch 5 proz. Lösung
Springhart: Erweichungspunkt über 50° C . . . . .	1	2	3	4	5
Hart: Erweichungspunkt zwi- schen 40 u. 50° C . .	6	7	8	9	10
Mittelhart: Erweichungspunkt zwi- schen 30 u. 40° C . .	11	12	13	14	15
Weich: Erweichungspunkt unter 30° C, Eintauchzeit bei der Nageltauchprobe mehr als 500 Sekunden	16	17	18	19	20
Zähflüssig: Eintauchzeit weniger als 500 Sekunden, aber mehr als 100 Sekunden	21	22	23	24	25
Flüssig: Eintauchzeit weniger als 100 Sekunden . . . .	26	27	28	29	30
Cumaronharzhaltige Rückstände . . . . .	31 27—35 % Harz- gehalt	32 20—27 % Harz- gehalt	33 unter 20% Harz- gehalt	34 20—50% Harzgehalt, techn. frei von Phenol- natron, Wassergehalt höchstens 2 %	

Die Zahlen bedeuten in dieser Tabelle die Arten, in die das Cumaronharz nach Farbe und Konsistenz einzureihen ist. Infolge weitgehender Fortschritte in der Cumaronharzfabrikation hat man sich in letzter Zeit veranlaßt gesehen, diese Tabelle durch Schaffung überheller und überharter Typen noch zu erweitern; es würde jedoch zu weit führen, an dieser Stelle darauf einzugehen.

### 1. Bestimmung der Farbe des Cumaronharzes.

Die Beurteilung der Farbe der Harze geschieht unter Benutzung von frisch bereiteten und aufgeschüttelten benzolischen Lösungen, und zwar bei den hellen und hellbraunen Arten durch Vergleich mit einer Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure, bei den braunen, dunklen und schwarzen Arten durch Beobachtung des Durchscheinens von künstlichem Licht durch die Lösung. Der Vergleich erstreckt sich nur auf die Helligkeit in der Durchsicht, nicht aber auf die Art der Färbung. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 1 l reiner 50 proz. Schwefelsäure.

Zur Bereitung der Harzlösung wägt man 1 bis 1,5 g des Harzes in einem Reagensglase ab, und zwar auf  $\frac{1}{10}$  Gramme genau. Bei den weichen und zähflüssigen Harzen, welche sich schwierig teilen lassen, empfiehlt sich hierbei die Benutzung eines kleinen Glas- oder Holzstäbchens (Streichholz), welches gleich mittariert und mitgewogen wird. Dann mißt man in einem kleinen Meßzylinder, der mindestens auf halbe oder besser auf  $\frac{1}{5}$  ccm genau abzulesen gestattet, soviel Kubikzentimeter gewöhnliches gereinigtes Benzol von wasserheller Farbe ab, daß auf jedes abgewogene Zehntelgramm Harz genau 1 ccm Benzol kommt, gießt das Benzol in das Reagensrohr und bringt das Harz durch Schütteln mit oder ohne Erwärmung in Lösung. Bei vielen Harzen genügt diese 10 proz. Lösung bereits zur Vergleichung, bei anderen Sorten müssen aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Benzol schwächere Lösungen hergestellt werden; z. B. 3,5 ccm der 10 proz. Lösung mit 6,5 ccm Benzol versetzt =  $3\frac{1}{2}$  proz. Lösung, 5,0 ccm der 10 proz. Lösung mit 5,0 ccm Benzol versetzt = 5 proz. Lösung.

Zur Unterscheidung der Farbengruppen braun, dunkel und schwarz wird die Cumaronharzlösung ebenfalls in ein dünnwandiges Reagensrohr von 15 mm l. W. gefüllt und das Durchschimmern von künstlichem Licht von etwa 50 Kerzenstärken beobachtet. Die Entfernung der Lichtquelle von dem Reagensglas soll ungefähr  $\frac{1}{2}$  m betragen, das Seitenlicht wird durch Einstellen des Reagensrohres zwischen zwei Finger oder in ein Holzklötzchen, in das zwei einander gegenüberliegende schmale Fenster geschnitten sind, abgeblendet.

### 2. Bestimmung der Härte und Konsistenz.

Der Erweichungspunkt wird bei den härteren Sorten bis zur Art 15 nach der Methode Kraemer-Sarnow (s. S. 294) bestimmt. Für die weichen und flüssigen Arten bedient man sich der sog. Nageltauchprobe, welche die Eintauchzeit von fünfzölligen, runden Drahtstiften (Handelsbezeichnung 23/60, Länge 130 mm, Gewicht 23 bis 24 g) in dem

auf 20° gehaltenen Harz bestimmt. Das zu untersuchende Harz muß in einem Gefäß von wenigstens 8 bis 10 cm Durchmesser in einer Höhe von mindestens 15 bis 20 cm eingefüllt sein und auf einer Temperatur von genau 20° C nötigenfalls durch Einstellen in Wasser von dieser Temperatur und entsprechend langes (oft 6- bis 12stündiges) Verweilen darin gehalten werden. Auch die Nägel müssen dieselbe Temperatur haben und dürfen nicht etwa durch längeres Halten in der Hand höher erwärmt sein. Man faßt den Nagel mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand am Kopfe und hält ihn senkrecht über die Harzprobe, während die rechte Hand eine einfach gebogene Drahtschlinge von etwa 10 mm Durchmesser, als Führung gegen das Umfallen des Nagels beim Loslassen und zur Beibehaltung senkrechter Nagelstellung beim Einsinken, von unten herauf bis nahe an den Kopf des Nagels herauf schiebt. Von dem Augenblick an, in welchem die linke Hand den Kopf des Nagels losläßt, der mit Spitze eben die Oberfläche berührt, zählt man die Anzahl der Sekunden, welche verfließen, bis der Kopf des Nagels beim Einsinken in das Harz die Harzmasse selbst berührt.

Zur Bestimmung der Viscosität von zähflüssigen Cumaronharzen hat R. Fischer ein neuartiges Viscosimeter empfohlen, das in der Chem.-Ztg. 44, 622; 1920 beschrieben und abgebildet ist.

### 3. Wasserdampfdestillation.

Ergibt die Nageltauchprobe eine Eintauchzeit von weniger als 5 Sekunden, so liegen nicht eigentliche Cumaronharze, sondern Cumaronharzrückstände vor. Die Einordnung in die Arten 31 bis 34 der Tabelle geschieht durch Bestimmung des Harzgehaltes der Rückstände durch Wasserdampfdestillation. 100 g der Rückstände werden in einem gläsernen Destillationskolben von etwa 350 ccm Fassungsraum abgewogen und zunächst, ohne Wasserdampf einzuleiten, der Destillation mit direkter Flamme unterworfen. Das Thermometer ist so weit hochgezogen, daß sich die Quecksilberkugel dicht unter dem absteigenden Rohr des Kolbens befindet. Als Vorlage dient ein 25 ccm-Meßzylinder. Bei 200° wird die Destillation abgebrochen und in der Vorlage Wassergehalt und Gehalt an bis 200° übergehenden Ölen in Prozenten abgelesen.

Hierauf wird das Thermometer in das Cumaronharz eingesenkt, die Vorlage durch eine größere ersetzt und möglichst trockner Wasserdampf eingeleitet. Die Flamme unter dem Destillationskolben wird so reguliert, daß die Temperatur im Harz 190 bis 200° beträgt. Es wird so lange destilliert, bis 125 ccm Wasser übergegangen sind. Während dieser Zeit setzt sich das Naphthalin im Kühler ab. Es wird durch zeitweise wiederholtes Ablassen des Kühlwassers in eine Porzellanschale geschmolzen, nach dem Erstarren auf Ton getrocknet und gewogen.

Alsdann wird durch Vergrößern der Flamme die Temperatur auf 245 bis 250° gebracht und bei dieser Temperatur nochmals Wasserdampf eingeleitet, bis 125 ccm Wasser überdestilliert sind. Der Rückstand im Kolben wird als Harzgehalt gewogen.

Der Erweichungspunkt des zurückbleibenden Harzes wird bei dieser Arbeitsweise etwa 80° betragen. Für jeden Grad, um welchen der Er-

weichungspunkt niedriger gefunden wird als 80°, sind von dem erhaltenen Harzgehalt 0,2% abzuziehen.

Für die Art 34, die besonders in der Druckfarbenindustrie Verwendung gefunden hat, gilt als Sondervorschrift, daß das Erzeugnis einzig und allein der Wäsche von Benzolen ohne nachträglichen Zusatz von anderen Ölen entstammen soll; der Wassergehalt soll höchstens 2% betragen, bei der Siedeanalyse dürfen bis 200° höchstens 10% übergehen, der Naphthalinengehalt soll möglichst niedrig sein und jedenfalls 6% nicht überschreiten.

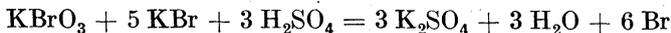
#### 4. Bestimmung des Gehalts an Phenolnatron.

Besonders gefordert wird für die Art 34 das Fehlen eines Gehalts an Phenolnatron, der Höchstgehalt daran soll 1% betragen. Zur Ausführung der Untersuchung auf Phenolnatron vermischt man 50 g des Harzes mit etwa 200 ccm Benzol im Scheidetrichter, bis alles Harz gelöst ist, gibt dann 300 bis 350 ccm Wasser hinzu und schüttelt gut durch. Die Phenolate gehen in die wässrige Lösung. Nach dem Absetzenlassen — die Trennung dauert zwar einige Zeit, geht aber gut vor sich — zieht man die wässrige Lösung in einen 1-l-Kolben ab, schüttelt die Harz-Benzollösung nochmals mit 200 ccm Wasser aus und wiederholt dies, wenn nötig (qualitativer Nachweis mittels Bromwasser oder einer der sonstigen Phenolreaktionen!), nochmals mit der gleichen Menge Wasser. Die zu einem Liter aufgefüllte wässrige Lösung wird dann filtriert und in dem Filtrat nunmehr nach der Koppeschaarschen Methode der Phenolgehalt wie folgt bestimmt:

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man 10 ccm der Phenollösung, 50 ccm einer Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung (7 g Bromkalium und 1,667 g Kaliumbromat im Liter), dazu 15 ccm 50 proz. Schwefelsäure und schüttelt kräftig um. Es scheiden sich Tribromphenol und Tribromphenolbrom ab. Nach etwa 10 bis 15 Minuten fügt man 10 bis 15 ccm einer Jodkaliumlösung (125 g im Liter) hinzu, schüttelt um und titriert nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat und Stärkelösung als Indicator zurück. Das Tribromphenolbrom wird durch Jodkalium unter Rückbildung des Tribromphenols bzw. seines Kaliumsalzes zerlegt:



Der angewandten Menge Kaliumbromat entsprechen nach der Gleichung:



30 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. Andererseits entspricht 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung 0,001934 g Phenolnatron oder 0,001567 g Phenol. (Die vorhandenen Kresole werden als Phenol berechnet.)

Durch einen der Bestimmung vorausgehenden blinden Versuch stellt man das Verhältnis der Kaliumbromidbromatlösung gegenüber der Thiosulfatlösung fest.

### 5. Nachweis von Beimengungen.

a) **Wassergehalt.** 100 g des zu untersuchenden Harzes werden in 200 ccm Xylol oder gereinigtem Lösungsbenzol I gelöst und in einem Kolben so lange abdestilliert, bis das Destillat klar abläuft. In dem vorgelegten Meßzylinder liest man die übergegangene Anzahl Kubikzentimeter Wasser ab, welche in Prozenten den Wassergehalt der Probe angeben. Das Cumaronharz soll technisch wasserfrei sein. Die Grenze für den bei den einzelnen Arten zulässigen Wassergehalt beträgt:

für die Arten	1 bis 15	höchstens	1 %
„ „ „	16 „	20 „	2 „
„ „ „	21 „	30 „	3 „
„ „ „	31 „	33 „	5 „
„ „ Art		34 „	2 „

b) **Alkaligehalt.** Häufig weisen die Cumaronharze von ihrer Darstellung her eine alkalische Reaktion auf. Man bestimmt den Gehalt an Alkali durch Auskochen des Harzes mit destilliertem Wasser und Titration des Alkalis in dem wässrigen Auszug mit Phenolphthalein als Indicator.

c) **Schwefelsäuregehalt.** Als Ursache einer sauren Reaktion des Cumaronharzes kommen in Betracht: freie Schwefelsäure und Sulfo-säuren bzw. Alkylschwefelsäuren. Zur Bestimmung der Säuren werden nach Wolff (Farbenztg. 22, 918; 1917) 10 bis 20 g Harz in 50 ccm neutralem Benzol oder Xylol gelöst, und die Lösung wird mehrfach mit warmem Wasser geschüttelt. Die wässrigen Auszüge werden vereinigt, filtriert, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und bei 80° mit Bariumchlorid gefällt. Der Niederschlag von Bariumsulfat bietet ein Maß für den Gehalt der Probe an freier Schwefelsäure. Das Filtrat wird nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern konz. Kalilauge eingedampft, die trockne Masse zum Schmelzen erhitzt und nach Abkühlung mit Wasser und Salzsäure aufgenommen. Nunmehr ausgeschiedenes Bariumsulfat entspricht der Menge der wasserlöslichen gebundenen Schwefelsäure. Die Gesamtmenge der vorhandenen freien und gebundenen Schwefelsäure erhält man durch Verseifen von etwa 15 g Harz mit 2 g alkoholischer Kalilauge, Eindampfen der Lösung, Schmelzen des Rückstandes (nach Marcusson zweckmäßig unter Zusatz von etwas Salpeter), Aufnehmen mit salzsäurehaltigem Wasser und Fällen der vom unlöslichen Harz abfiltrierten Lösung mit Chlorbarium. Marcusson (Mitteil. aus dem Materialprüfungsamt 1920, 76) sieht nicht nur die freie Schwefelsäure und die wasserlösliche Sulfo-säure im Cumaronharz als schädlich an, sondern auch die wasserunlöslichen Sulfosäuren bzw. Alkylschwefelsäuren, da sie durch allmähliche Zersetzung in lösliche Säure übergehen können.

d) **Fremde Beimengungen.** Eine Möglichkeit, absichtliche Verfälschungen des Cumaronharzes durch Steinkohlenteerpech, Braunkohlenteerpech, Asphalt, Säureharz u. dgl. nachzuweisen, beruht auf der Eigenschaft des Cumaronharzes, gegen konz. Schwefelsäure ziemlich unempfindlich zu sein, während die verfälschenden Zusätze durch Schwefelsäure mehr oder weniger stark angegriffen bzw. gelöst werden.

Zur Ausführung der Prüfung werden 10 g Harz in 100 ccm gereinigtem Benzol gelöst und mit 100 ccm konz. Schwefelsäure 2 Minuten lang in einem Scheidetrichter geschüttelt. Hierauf läßt man längere Zeit genügend absetzen, zieht die saure Schicht von der Benzollösung ab und schüttelt sie nochmals mit 50 ccm Benzol aus. Die Benzollösungen werden vereinigt und in einem gewogenen Fraktionierkolben eingedampft. Die letzten Reste Benzol werden nötigenfalls durch Erwärmen im Vakuum entfernt. Die zurückbleibende Menge Harz stellt den durch Schwefelsäure nicht angegriffenen Teil des Ausgangsproduktes dar.

Cumaronharze können nach Abzug des Wassergehaltes bis zu etwa 20% schwefelsäurelösliche Anteile enthalten. Wird diese Grenze überschritten, so besteht die Wahrscheinlichkeit, daß kein reines Cumaronharz vorliegt.

#### 6. Unterscheidung des Cumaronharzes von Pech usw.

Um Cumaronharz von Steinkohlen-, Braunkohlen-, Holzteer- und Erdölpech zu unterscheiden, empfiehlt Marcusson (Mitteil. aus dem Materialprüfungsamt 1920, 73) die Prüfung der Acetonlöslichkeit. In Aceton lösen sich alle Cumaronharzsorten völlig oder bis auf geringe Mengen auf, während die Peche darin nur wenig löslich sind.

Von anderen Kunstharzen, z. B. von den durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen gewonnenen Bakeliten und Albertolen, läßt sich das Cumaronharz durch seine starke Löslichkeit in Benzin sowie durch Erhitzen mit Natronkalk unterscheiden. Die genannten Kunstharze spalten bei dieser Behandlung das leicht nachweisbare Phenol ab. Man erhitzt 1 g Harz mit 3 bis 5 g Natronkalk 2 Stunden im Ölbad auf 260° und zieht dann mit etwas warmem Wasser aus; die Lösung gibt auf Zusatz von Mineralsäure einen starken Niederschlag von Phenolen. Fügt man zu der noch alkalischen Lösung einige Tropfen frisch bereiteter Diazobenzolchloridlösung, so entsteht in der Regel ein Niederschlag eines roten Azofarbstoffes. Wird Cumaronharz mit Natronkalk, wie beschrieben, behandelt, so ergibt der Auszug auf Zusatz von Salzsäure nur eine schwache Fällung von Harzsäuren, mit Diazobenzolchloridlösung entsteht allenfalls eine schwache Rotfärbung.

Die natürlichen Harze, wie Kolophonium, Kopal, Sandarak, Bernstein usw., schmelzen höher als Cumaronharz, haben weit höhere Säure-, Verseifungs- und Jodzahlen, sind außerdem optisch aktiv, während das Cumaronharz die Ebene des polarisierten Lichtes nicht dreht.

### III. Naphthalin.

Das Naphthalin kommt im Zustand verschiedener Reinheit und in verschiedener Form in den Handel, je nach dem Zweck, dem es dienen soll; als abgetropftes oder gepreßtes Rohnaphthalin als Rohmaterial für die Rußfabrikation, für die Konservierung roher Häute und neuerdings als Motorenbetriebsstoff (vgl. K. Bruhn, Journ. f. Gasbel. 58, 579; 1915); als reines Destillat in Stücken oder zerkleinert bis zur

Pulverform für die Anilinfarbenindustrie; als Sublimat für die Rauchwarenindustrie und als Mottenschutzmittel; in Form von Tabletten, Kerzen oder Kugeln für den Hausgebrauch und zur Desinfektion von Pissoirs u. dgl.

**Rohnaphthalin.** Das Rohnaphthalintropfgut stellt eine weißgraue bis rötlichbraune, ölig-schmierige, bei etwa 60° schmelzende Krystallmasse vor; die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung des Erstarrungspunktes, der Siedegrenzen, des Wassergehalts und des Gehalts an xylolunlöslichen Bestandteilen.

Der Erstarrungspunkt wird in folgender Weise bestimmt. In einem 200 ccm fassenden Porzellanbecher werden ungefähr 175 g des zu untersuchenden Naphthalins im Wasserbade geschmolzen. Nachdem der Becher vom Wasserbade entfernt ist, wird in das vollkommen geschmolzene Naphthalin ein in Zehntelgrade geteiltes, mit dem Normalthermometer verglichenes Thermometer, das von 60 bis 85° reicht, so eingeführt, daß der Flüssigkeitsspiegel etwa 5° C unter der Marke des zu erwartenden Erstarrungspunktes liegt. Unter ständigem Rühren mit einem aus Kupferdraht gebogenen kreisförmigen Rührer wird das Fallen der Temperatur in dem langsam erkaltenden Naphthalin beobachtet. Sobald die Ausscheidung der ersten Krystalle erfolgt, was an einer Trübung der Flüssigkeit zu erkennen ist, tritt gewöhnlich Stillstand und darauf Steigen des Quecksilberfadens ein, bis derselbe zur Ruhe gelangt und längere Zeit stehen bleibt. Die Temperatur, die unter zunehmender Krystallausscheidung geraume Zeit sich nicht ändert, wird abgelesen und als Erstarrungspunkt des Naphthalins angegeben.

Die Siedeanalyse erfolgt in der gleichen Weise wie auf S. 283 für Öl vorgeschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß als Kühlrohr ein Glasrohr von 50 cm Länge und 8 mm lichter Weite benutzt wird. Es gelangen 100 g Naphthalin zur Destillation. Das Destillat wird in tarierten Porzellanschalen aufgefangen. Der besonders bestimmte Wassergehalt ist in Abzug zu bringen.

Zur Bestimmung des Wassergehalts werden 100 g Naphthalin unter Zusatz von 50 ccm Xylol aus einer kleinen Metallblase bis 180° destilliert und das Destillat in einem graduierten Zylinder aufgefangen. Der Wassergehalt wird unmittelbar in Gewichtsprozenten abgelesen.

Um den Gehalt des Naphthalins an xylolunlöslichen Bestandteilen zu ermitteln, werden 100 g Naphthalin mit 200 ccm Xylol in einem Kolben auf dem Wasserbade zur Lösung gebracht. Die Lösung wird durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filter filtriert und der etwa ungelöst gebliebene Rückstand mit heißem Xylol sorgfältig auf das Filter gespült. Nach völligem Auswaschen des Filters und des Rückstandes mit heißem Xylol wird das Filter bei 100° getrocknet und erneut gewogen.

**Warmpreßgut und Motorennaphthalin.** Das Naphthalinwarmpreßgut, welches durch Abpressen der öligen Bestandteile aus Naphthalintropfgut erhalten wird, besitzt einen Erstarrungspunkt von mindestens 79°; es kommt in großen Kuchen von weißer bis bräunlicher Farbe oder in

gebrochenem Zustande in den Handel. Für Warmpreßgut als Motoren-naphthalin in Brikkettform und in Stücken wird verlangt, daß der Gehalt an xylolunlöslichen Bestandteilen nur gering sei.

**Reinnaphthalin** dient in der Farbentechnik zur Darstellung von Mono- und Dinitronaphthalin, der Naphthylamine, der Naphthole, Dioxy-naphthaline, Nitro- und Amidonaphthole und der Phthalsäure. Es bildet große, weiße Krystallblätter oder krystallinische Stücke von eigenartigem Geruch und dem spez. Gewicht 1,158 bei 18°. Es siedet bei 218°, sublimiert jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol. Chemisch reines Naphthalin schmilzt bei 80,06°; der Erstarrungspunkt des technisch reinen Naphthalins soll nicht unter 79,6° liegen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure darf das Reinnaphthalin nur eine rosa Färbung geben. Bei der Destillation muß es nahezu vollständig innerhalb eines Thermometergrades übergehen.

Der Erstarrungspunkt des Reinnaphthalins wird nach Übereinkommen nach der Methode von Shukoff (Zeitschr. f. angew. Chemie 12, 563; 1899; Chem. Ztg. 25, 1111; 1901; siehe auch S. 267 u. S. 317) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Methode sind außerordentlich scharf und weichen auch bei der Ausführung durch verschiedene Beobachter kaum um  $\frac{1}{10}^{\circ}$  voneinander ab (vgl. Graefe, a. a. O. S. 77). Der Shukoffsche Apparat besteht aus einem doppelwandigen Glasgefäß, dessen Isoliermantel evakuiert ist, und einem in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  eingeteilten Thermometer, das vermittels eines durchbohrten Korks in das Glasgefäß eingesetzt wird. Man füllt das Gefäß mit geschmolzenem, wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzten Naphthalin und setzt das Thermometer ein, welches sich sofort mit einer Schicht von erstarrtem Naphthalin überzieht. Der Punkt, bei welchem, nachdem das Thermometer sich angewärmt hat, die Quecksilberkugel wieder blank wird, wird als angenäherter Schmelzpunkt betrachtet.

Das Thermometer steigt und zeigt schließlich die Temperatur des geschmolzenen Naphthalins. Man wartet nun, bis das Thermometer bis etwa 3° über den angenäherten Schmelzpunkt gefallen ist, und schüttelt dann das Gefäß, bis sein Inhalt sich trübt. Unter ständiger Beobachtung des Thermometers bleibt dann das Gefäß in der Ruhe stehen, bis die Temperatur konstant bleibt. Es ist dann diejenige Temperatur, bei welcher der Quecksilberfaden mindestens 5 Minuten auf gleicher Höhe stehen bleibt, der wahre Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt des Naphthalins.

**Schwefelsäurereaktion.** 3 g Naphthalin werden in einem Reagensglase von 15 mm lichter Weite mit 3 ccm chemisch reiner Schwefelsäure übergossen und in einem kochenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Die Färbung wird in der horizontalen Durchsicht beobachtet.

Zur Prüfung auf Farbbeständigkeit, d. h. auf das Ausbleiben einer Gelb- oder Rotfärbung beim Lagern wird zuweilen die Salpetersäureprobe ausgeführt, indem man auf den Boden eines Exsiccators

reine, nicht rauchende Salpetersäure gibt und die Naphthalinproben auf Uhrgläsern darüberstellt; das Ganze wird bedeckt. Wenn die Proben wenigstens  $\frac{1}{2}$  Stunde, besser 2 Stunden, farblos bleiben, ist das Naphthalin sehr gut. Weniger gute Sorten färben sich bald gelb. Nach einigen Stunden werden sie alle gelb, jedenfalls durch Bildung von Nitronaphthalin.

Phenole kann man im Naphthalin nachweisen, indem man es mit verdünnter Natronlauge kocht, abkühlt, filtriert und zum Filtrat Bromwasser und Salzsäure zusetzt; alle vorhandenen Phenole werden als Bromverbindungen niedergeschlagen.

Chinolinbasen entdeckt man durch Auflösen in konz. Schwefelsäure, Eingießen der Lösung in Wasser, Filtrieren, Alkalischemachen des Filtrats und Destillieren, wobei die Chinolinbasen mit dem Wasser übergehen und sich durch ihren eigenartigen Geruch verraten.

Der Nachweis und die Bestimmung des Naphthalins. Zur Bestimmung des Naphthalins im Teer wird nach White und Ball (Journ. Gas Lighting 88, 262, 323; 1904) ungefähr 1 g Teer in ein 50 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen abgewogen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist, wovon die eine Bohrung als Luftpfeil dient, während die zweite ein U-Rohr trägt, dessen erste  $\frac{2}{3}$  mit gebranntem Kalk und der Rest mit Glaswolle und  $P_2O_5$  gefüllt ist. Der ganze Apparat befindet sich in einem Luftbad bei 70 bis 80° C. Der Ausgang des U-Rohres wird außerhalb des Luftbades mittels eines kurzen Stückchens Gummischlauch mit einem zweiten gewogenen U-Rohr verbunden, welches in Eiswasser eingetaucht ist. Ein Aspirator saugt mit einer Geschwindigkeit von 2 l in der Stunde einen Luftstrom durch den Apparat, welcher das verflüchtigte Naphthalin mitführt, das sich in dem abgekühlten U-Rohr abscheidet. Die Sublimation wird so lange fortgesetzt, bis das zweite U-Rohr keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Obgleich das Naphthalin nicht ganz rein ist, ist die Methode nach den Angaben von White und Ball für gewöhnliche Zwecke doch genau genug.

In Warenproben wird sich das Naphthalin meist durch seine große Flüchtigkeit selbst bei niedrigen Temperaturen und seinen eigentümlichen Geruch nachweisen lassen.

Nach Küster (Ber. 27, 1101; 1894) läßt sich das Naphthalin quantitativ in Form einer Doppelverbindung mit Pikrinsäure ( $C_{10}H_8 + C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot OH$ ) bestimmen. Man kann titrimetrisch verfahren, wenn man einen Überschuß von wässriger Pikrinsäure verwendet und diesen zurücktitriert. Stoffe, welche gleichfalls Verbindungen mit Pikrinsäure bilden, wie Acenaphthen, Chrysen und die beiden Naphthole dürfen dabei nicht zugegen sein.

Knublauch (Journ. f. Gasbel. 61, 134, 145; 1918) führt die Bestimmung von Naphthalin in Teeröl in folgender Weise aus. Die zu untersuchende Substanz, die etwa 0,1 bis 0,2 g Naphthalin enthalten soll, wird in Alkohol gelöst, hierauf die zweieinhalbfache Menge Pikrinsäure, in fester Form oder ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzugegeben und das Ganze auf 60 bis 65° erwärmt. Nach langsamem Erkalten

wird filtriert, der Niederschlag samt Filter in ein Becherglas gebracht, mit 50 bis 80 ccm Wasser gelöst und mit einem Überschuß von  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge in der Wärme zersetzt; den Überschuß titriert man mit  $\frac{n}{10}$ -Säure zurück.

Glaser (Mitteilungen des Inst. f. Kohlenvergasung 2, 1) hat die Methode verbessert und allgemeinerer Anwendung fähig gemacht dadurch, daß er das Naphthalin unter Benutzung seiner leichten Sublimierbarkeit aus der zu untersuchenden Probe mittels eines Luftstromes in eine vorgelegte Pikrinsäurelösung bekannter Konzentration übertrieb. Die Methode wurde in ihrer Anwendung für die Untersuchung des Rohtees bereits auf S. 203 dieses Abschnittes beschrieben.

Auf einen Vorschlag von Mann (Zeitschr. f. angew. Chemie 24, 959; 1911), das Naphthalin in Teerölen mittels des Beckmannschen Gefrierpunktapparates zu bestimmen, sei hingewiesen.

#### IV. Anthracen.

Das Anthracen bildet in ganz reinem Zustande farblose Tafeln mit schön blauer Fluorescenz. Es schmilzt bei 216,5° und siedet bei 351°, ist unlöslich in Wasser, schwierig löslich in Alkohol, Äther, Petroleumäther und kaltem Benzol, leicht dagegen in siedendem Benzol und Eisessig. Mit Pikrinsäure bildet es eine aus Benzol in roten Nadeln kristallisierende, bei 170° schmelzende Verbindung. Wird es in Benzol-lösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so verwandelt es sich in das in Benzol fast unlösliche, bei 244° schmelzende polymere Paraanthracen. Durch Oxydationsmittel wird das Anthracen in Anthrachinon übergeführt.

Für die Löslichkeit des Anthracens in verschiedenen Lösungsmitteln im Vergleich zu der Löslichkeit des Carbazols und Phenanthrens hat J. M. Clark (Journ. Ind. and Eng. Chem. 11, 204) folgende Zahlen bestimmt:

Bei 15,5° werden von 100 g Lösungsmittel gelöst:

	Anthracen	Carbazol	Phenanthren
Benzol . . . . .	1,04 g	0,72 g	16,72 g
Toluol . . . . .	0,53 „	0,42 „	13,80 „
Lösungsbenzol . . . . .	0,46 „	0,48 „	12,52 „
Pyridin . . . . .	0,85 „	12,45 „	25,54 „

Das Anthracen stellt als Ausgangsmaterial für die Fabrikation des künstlichen Alizarins und anderer Farbstoffe einen der wichtigsten der in der Teerfarbenindustrie zur Verwendung kommenden Rohstoffe vor.

Reinanthracen (90- bis 100 proz.) ist nur in geringen Mengen käuflich. Im Handel ist ein Rohprodukt mit wechselndem Reingehalt; das sog. 40er Rohanthracen hat einen Gehalt von 40 bis 50%, doch kommen auch 50er und 80er Anthracen im Handel vor. Bei englischem Anthracen unterscheidet man eine Qualität A, die 40- bis 50 proz. ist und wenig Paraffin und Methylanthracen enthält; die Qualität B ist geringwertiger und stammt vornehmlich aus Teer, bei dessen Entstehung Cannelkohlen mitgewirkt haben.

Außer dem 40er Rohanthracen kommen auch sog. Anthracenrückstände in den Handel, welche als Heizmaterial und zur Rußgewinnung dienen. Diese Rückstände dürfen nicht mehr als 4% Wasser und höchstens 2% xylolunlösliche Bestandteile erhalten.

Das 40er Rohanthracen des Handels bildet nach dem Verlassen der Schleuder eine trockne, pulverige, beim Zerreiben etwas schmierig werdende Masse von bräunlichgrüner Farbe und unangenehm acridinartigem Geruch. Es besteht in der Hauptsache aus Anthracen, Phenanthren und Carbazol, in untergeordneter Menge finden sich darin außerdem Acenaphthen, Fluoren, Chrysen, Acridin und andere hochmolekulare Verbindungen.

Die chemisch-technische Untersuchung erstreckt sich im allgemeinen nur auf die Bestimmung des Reingehalts und die Prüfung auf Verunreinigungen, wie Methylanthracen, Paraffin und Chlorammonium. Außerdem ist bisweilen auch die Bestimmung des Phenanthrens und des Carbazols von Wert.

**Probenahme.** (Vgl. hierzu den Abschnitt „Probenahme“ Bd. I, S. 16.) Aus den das Anthracen enthaltenden Säcken werden mehrere Proben mittels eines Gawalowski'schen oder Angerstein'schen Probstechers entnommen. Die vereinigten Proben werden in einer größeren Reibschale gut durcheinander gearbeitet und durch ein feines Sieb geschlagen. Von dieser Mischung werden drei Muster gezogen, eines für den Käufer, eines für den Verkäufer und ein drittes für den zur Entscheidung etwaiger Streitigkeiten gemeinschaftlich bestimmten Unparteiischen.

**Anthracenbestimmung.** Die Bestimmung des Anthracens in der Handelsware geschieht heute ausschließlich in Form von Anthrachinon nach der von E. Luck (Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 81) angegebenen, im Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main ausgearbeiteten Methode. Frühere Bestimmungsmethoden (vgl. Auerbach, Das Anthracen, S. 14) sind die Alkoholanalyse, Perkins Petroleum- und Schwefelkohlenstoffanalyse und Cohns Schwefelkohlenstoffmethode. Nach den entscheidenden Versuchen von F. H. Davis und Lucas sind diese früheren Methoden für die Zwecke der Handelsanalyse unbrauchbar.

Das Luck'sche Verfahren, das auch als Höchster Anthracenprobe bezeichnet wird, wird wie folgt ausgeführt: In einen Glaskolben von 500 ccm Inhalt wägt man 1,0 g des zu untersuchenden Rohanthracens ein und übergießt es mit 45 ccm Eisessig. Auf den Hals des Kolbens setzt man mit Hilfe eines guten Korkstopfens ein Kühlrohr von etwa 75 cm Länge, an dessen oberem Ende man mit Hilfe zweier Kautschukringe (von passendem Gummischlauch abgeschnitten) ein Reagensgläschen von etwa 50 ccm Inhalt befestigt. In dieses bringt man eine Lösung von 15 g krystallisierter Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser und erhitzt den Inhalt des Kolbens auf einem Sandbad zum gelinden Sieden. Mit Hilfe eines kleinen Capillarhebers, dessen stündliche Leistungsfähigkeit für die Chromsäurelösung man vorher ausprobiert hat, läßt man diese nun so zu dem kochenden Inhalt

des Kolbens fließen, daß die Dauer des Zusatzes 2 Stunden beträgt. Statt des Capillarhebers kann man sich auch eines kleinen Tropftrichters bedienen, doch ist die Wirkungsweise des Hebers sicherer und bedarf keiner Regulierung.

Nachdem alle Chromsäurelösung zugelaufen ist, läßt man den Inhalt des Kolbens noch weitere 2 Stunden kochen, natürlich unter der Vorsicht, daß aus dem Kühlrohr keine Dämpfe entweichen, sondern daß alles Destillat kondensiert wird und zurückfließt, und läßt dann erkalten und 12 Stunden stehen. Man setzt darauf dem Inhalt des Kolbens 400 ccm Wasser zu und überläßt nochmals 3 Stunden der Ruhe; das vollständig abgeschiedene Anthrachinon wird abfiltriert. Den Filterinhalt wäscht man zunächst mit kaltem destilliertem Wasser aus bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, dann mit 200 ccm siedender Ätznatronlauge (10 g im Liter), bis das Filtrat vollkommen klar abläuft, und schließlich mit kochendem reinem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion.

Das Filter nimmt man vorsichtig vom Trichter ab, spült seinen Inhalt mit der Spritzflasche in eine kleine, flache Porzellanschale, dampft ein und trocknet auf dem Wasserbade; man versetzt dann mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure von etwa 16% Anhydridgehalt und erhitzt 10 Minuten im Wasserdampfbad auf 100°. Die Schale läßt man darauf 12 Stunden auf einer dicken Lage angefeuchteten Filterpapiers unter einer geräumigen Glasglocke stehen und spült dann den durch Wasseraufnahme entstandenen Krystallbrei mit 200 ccm Wasser in ein Becherglas; man filtriert und wäscht wie vorher den Filterinhalt erst mit kaltem, reinem Wasser, dann mit kochendem, schwach alkalischem Wasser und zuletzt mit reinem, heißem Wasser.

Das Anthrachinon wird vom Filter in ein kleines Porzellanschälchen gespritzt, das Wasser auf dem Wasserbade verdampft und die Schale bei 100° getrocknet und gewogen; dann verflüchtigt man das Anthrachinon durch vorsichtiges, nicht zum Glühen der Schale gesteigertes Erhitzen, läßt im Exsiccator erkalten und wägt die Schale mit dem Asche- und Kohlerückstand. Der Gewichtsunterschied der beiden Wägungen ergibt die Menge des erhaltenen Anthrachinons; durch Multiplikation mit 0,8558 erhält man den Gehalt der Probe an Reinanthracen.

Nach Basset (Chem. News **73**, 178) enthält das so dargestellte Chinon noch gewisse Verunreinigungen, welche die Analysenresultate etwas zu hoch ausfallen lassen; er schlägt vor, das Chinon noch einige Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen, wobei es einen Verlust von 1 bis 2% und mehr erleiden soll, während chemisch reines Chinon unverändert bleibt. Ferner hat er gefunden (ebenda **79**, 157), daß das Resultat der Analyse auch durch die Reinheit des verwendeten Eisessigs beeinflusst wird. So reduzierte ein Eisessig vom Schmelzpunkt 16,7° schon in der Kälte von 15 g Chromsäure in 24 Tagen 0,16 g, ein anderer, geringe Mengen von Aldehyd und Aceton enthaltend, vom Schmelzpunkt 13,3° sogar 0,87 g. Nach vierstündigem Kochen unter Einhaltung der für die Chinonanalyse gültigen Bestimmungen

hatte die reinere Qualität 4,44, die andere 6,45 g Chromsäure von 15 g reduziert. Für die Anthracenprüfung ergeben sich daraus folgende Fehlerquellen: Bei der Verwendung geringerer Essigsäure werden die Resultate zu hoch ausfallen; beim Aufbewahren der fertigen Chromsäurelösung wird ihre Stärke durch Reduktion abnehmen, was die gleiche Wirkung auf das Ergebnis ausübt.

Nach C. Nicol (Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 318; 1875) soll sich das Anthracen im Steinkohlenteer unmittelbar auf folgende Weise bestimmen lassen. Man destilliert 20 g Teer in einer Retorte und fängt die Dämpfe in einem U-Rohr auf, das im Paraffinbad auf 200° erhitzt wird. Dabei verflüchtigen sich alle leichter siedenden Bestandteile, während das Anthracen und seine Begleiter in der Vorlage zurückbleiben. Da im Hals der Retorte ein Teil des Anthracens haften bleibt, so schneidet man diesen ab, zertrümmert das Glas und gibt die Splitter zum Inhalt der Vorlage. Dieser wird darauf in Eisessig gelöst und die Bestimmung des Anthracens nach der Methode von Luck ausgeführt. Dies Verfahren ist jedoch unzuverlässig, weil man es nicht in der Hand hat, die Destillation genau wie im großen abzubereiten, und daher leicht eine weitgehendere Zersetzung des Pechs erfolgen kann.

**Erkennung und Bestimmung der Verunreinigungen.** Einen Gehalt an Methylanthracen zeigen vornehmlich Anthracene, die aus Gas-teeren stammen, bei deren Herstellung als Zusatz Cannelkohle verwendet wurde; Pechanthracene, die gleichfalls diesen Begleiter aufweisen, kommen kaum im Handel vor. Bei seiner Anwesenheit zeigt das bei der Analyse gewonnene Chinon nicht die charakteristischen reinen Nadeln, sondern es erscheint in mehr verfilzter Beschaffenheit. Über die Natur dieser verfilzten Masse ist bis jetzt nichts Näheres bekannt. Japp und Schultz (Ber. **10**, 1049; 1877), welche das Methylanthracen in Rohanthracen zuerst aufgefunden haben, beschreiben eine Methode zu seiner Abscheidung, welche auf der vorgängigen Oxydation des Anthracens durch Bichromat und Schwefelsäure mit darauffolgender Destillation des Rückstandes und Behandlung des Destillates mit Alkohol beruht; aus der alkoholischen Lösung krystallisiert zunächst das Phenanthren, aus dessen Mutterlauge das Methylanthracen gewonnen werden kann. Nach A. G. Perkin (Journ. Soc. Dyers and Col. 1897, Aprilheft; Chem. Centralblatt **1897**, II, 447) ist die beste Wertbestimmung für ein methylhaltiges Anthracen in zweifelhaften Fällen stets die Verarbeitung auf Alizarin.

Phenanthren ist ein wesentlicher Bestandteil des Rohanthracens, es hat in letzter Zeit als Rohmaterial in der Farbenindustrie Bedeutung gewonnen. Über seine Darstellung aus Rohanthracen und seine Eigenschaften siehe Lunge-Köhler, V. Aufl., Bd. I, 264, 601. Zur Bestimmung des Phenanthrens geben Kraemer und Spilker folgende Methode an, die aber nur dann einigermaßen brauchbare Ergebnisse liefert, wenn ein sehr phenanthrenreiches Material vorliegt: 1 kg Rohanthracen wird in 2 kg Toluol gelöst und bei Zimmertemperatur unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden der Krystallisation überlassen. Die Lösung wird durch Absaugen und Nachwaschen mit 200 ccm Toluol

von dem ausgeschiedenen Anthracen und Carbazol getrennt und das Toluol abdestilliert. Der Rückstand wird der fraktionierten Destillation unterworfen und der zwischen 280 und 340° übergehende Teil als Rohphenanthren wie folgt zur Bestimmung verwendet.

20 g Rohphenanthren werden mit 30 g Pikrinsäure in 300 ccm trockenem Xylol im Kölbchen mit Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Sieden erhitzt; nach 24stündigem Stehen unter häufigem Umschütteln wird das ausgeschiedene Rohpikrat des Phenanthrens abgesaugt, getrocknet und gewogen. Die Mutterlauge verdünnt man mit 50 ccm Xylol und löst nochmals 20 g Phenanthren mit 30 g Pikrinsäure. Der Unterschied zwischen der jetzt erhaltenen Menge Rohpikrat und dem Gewichte der ersten Krystallisation gibt die in 250 ccm Xylol gelöste Menge rohen Pikrats. Aus der so erhaltenen Löslichkeitszahl und den Gewichten der beiden Krystallisationen ergibt sich die Gesamtmenge des aus 40 g Rohphenanthrens entstandenen Rohpikrats. Ein aliquoter Teil desselben wird nun aus 25 proz. Alkohol umkrystallisiert. Dem Gewicht des in Form glänzender, gelbroter Nadeln ausfallenden Reinpikrats ist das im Alkohol gelöst bleibende (20 g auf 750 g Alkohol von 95%) zuzuzählen; es entsprechen dann 100 Teile Reinpikrat 43,7 Teilen Phenanthren.

Bei sehr unreinem Phenanthren nimmt man jedesmal 30 g in Arbeit, verwendet 45 g Pikrinsäure und erhöht den Zusatz von Xylol nach der ersten Krystallisation von 50 auf 200 ccm. Der Gewichtsunterschied der zwei Krystallisationen stellt dann die Löslichkeit des Rohpikrats in 100 ccm Xylol dar.

Zur Prüfung des erhaltenen Pikrats auf Reinheit zersetzt man es mit Ammoniak, wäscht zur Entfernung von Acridin mit verdünnter Schwefelsäure und untersucht den erhaltenen Kohlenwasserstoff.

Der Nachweis des Phenanthrens gelingt nach Behrens (Rec. des travaux chim. des Pays-Bas 21, 252; Chem. Centralblatt 1902, 540) leicht durch Ausziehen mit Benzol und Behandeln des Extrakts nach der Verdunstung des Lösungsmittels mit etwas  $\alpha$ -Dinitrophenanthrenchinon, gelöst in Nitrobenzol.

In ähnlicher Weise wie das Methylantracen wirkt auch ein Gehalt des Rohanthracens an Carbazol und Phenylnaphthylcarbazol ungünstig bei der Reinigung des Anthrachinons. Nach Behrens (a. a. O.) kann man das Carbazol leicht nachweisen, wenn man die Probe in der Kälte mit Essigester auszieht, diesen verdunstet und den Rückstand mit wenig Essigester auf ein Uhrglas spült; beim Verdunsten hinterbleibt das Carbazol und liefert beim Erwärmen mit einigen Tropfen Nitrobenzol und Phenanthrenchinon charakteristische schmale, kupferglänzende Plättchen.

Die quantitative Bestimmung des Carbazols, das gleichfalls ein wertvolles Rohmaterial geworden ist, geschieht nach Kraemer und Spilker vornehmlich nach zwei Methoden. Nach dem ersten, einfacheren Verfahren entfernt man aus der Probe durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme die vorhandenen Basen und bestimmt im Rückstand den Stickstoff nach Kjeldahl, woraus

sich dann der Carbazolgehalt durch Rechnung ergibt. Die zweite Methode beruht auf der Beobachtung genannter Forscher, daß das Carbazol sich mit schmelzendem Kali bei 220 bis 240° zu Carbazolkalium verbindet, und wird wie folgt ausgeführt: In einem Stahltiegel (Fig. 12) von 80 ccm Inhalt, in dessen sehr dicker Wandung sich eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermometers befindet, werden 40 g Ätzkali von 80 bis 85% geschmolzen. Man hält die Temperatur auf 180 bis 200° und trägt unter Umrühren 20 g des Rohcarbazols oder Rohanthracens ein. Dann steigert man die Temperatur bei bedecktem Tiegel auf 220 bis 230° und hält bei dieser Temperatur unter häufigem Umrühren für 1 Stunde. Dann wird der Tiegelaufsatz entfernt, etwa aufsublimiertes Produkt in den Tiegel zurückgebracht und nun bei einer Temperatur von nicht über 240° das Anthracen und andere Begleiter abgeraucht. Bei hochprozentigem Carbazol sind hierzu 2 Stunden genügend, und längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Der erkaltete Schmelzkuchen wird mit heißem Wasser zerrieben, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, das ausgeschiedene Carbazol auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Das Produkt ist meistens dunkel gefärbt und muß mit Toluol gereinigt werden, wovon bei hochprozentigem Carbazol 600 bis 800 ccm zu nehmen sind. Die siedend heiße Toluollösung durchläuft ein Faltenfilter und wird mit einer kleinen abgemessenen Menge Toluol nachgewaschen. Aus der in der Regel bräunlichen Lösung krystallisiert nach 12stündigem Stehen bei 14 bis 18° ein Teil des Carbazols heraus; er wird auf einer Filterscheibe abgesaugt, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird bei 17° gemessen und das in ihm enthaltene Carbazol nach Becchis (Jahresber. 1879, 376) Löslichkeitstabelle, 100 ccm = 0,48 g Carbazol, berechnet. Dem Ergebnis sind als notwendige Korrektur noch 0,5 g Carbazol zuzuzählen. Die Methode gibt keine genauen Werte.

Eine titrimetrische Bestimmung des Carbazols läßt sich nach Vaubel (Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 784; 1901) in der Weise ausführen, daß man in Eisessiglösung mit eingestellter Kaliumbromatlösung unter Zusatz von Kaliumbromid bis zur erstmalig eintretenden, längere Zeit bleibenden Bromreaktion titriert. Es ist dabei zu beachten, daß 2 Moleküle Brom für 1 Molekül Carbazol verbraucht werden, trotzdem (infolge Oxydation des Imidwasserstoffs) nur ein Monobromid entsteht. Das Verfahren ist bei Anwesenheit von Anthracen nicht anwendbar, weil dieses selbst leicht mit Brom reagiert.

Phenyl-naphthylcarbazol kann nach Nickels (Chem. News 40, 270; 41, 52, 95, 117) spektroskopisch in der benzolischen Lösung des Rohanthracens durch zwei schwarze, deutlich begrenzte Bänder zwischen

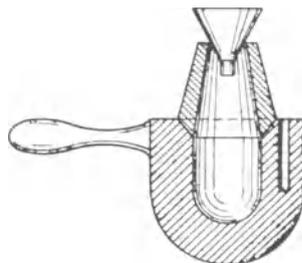


Fig. 12. Carbazolbestimmungsapparat.

den Linien F und G und ein drittes, noch stärker als G brechbares, erkannt werden.

Eine Darstellung aller für den Nachweis der Carbazole bekannten Methoden sowie einen Überblick über die Carbazolchemie gibt Cohn in seinem Buche „Die Carbazolgruppe“ (Leipzig 1919, Georg Thieme Verlag).

Für die Bestimmung des Paraffins hat Allen (Commerc. Org. Analysis II, S. 259) folgendes Verfahren angegeben: 10 g Anthracen werden mit 200 g konz. Schwefelsäure bis zur Lösung auf dem Wasserbad erhitzt; dabei scheiden sich erheblichere Mengen von Paraffin schon in Tröpfchen auf der Oberfläche aus. Die Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen und erkalten gelassen. Das Paraffin steigt an die Oberfläche und erstarrt nach dem Erkalten, so daß man es abnehmen, zwischen Fließpapier trocknen und wiegen kann. Sind nur kleine Mengen von Paraffin vorhanden, so empfiehlt es sich (vgl. The Oil and Col. Journ. 1906, 487), die in Wasser gegessene Schmelze zweimal mit Petroläther auszuschütteln, den Auszug mit dem halben Volum 5 proz. Alkalilauge, darauf mit dem viertel Volum konz. Schwefelsäure viermal zu behandeln und mit Wasser zu waschen. Der Petroläther wird in gewogenem Kolben auf dem Wasserbad abgetrieben und der Rückstand durch Wägen als Paraffin ermittelt.

Heusler und Herde (Zeitschr. f. angew. Chemie 8, 253; 1895) geben 2 g Rohanthracen in ein Kölbchen von 150 ccm Inhalt und übergießen dasselbe anfangs tropfenweise unter Kühlung durch Eiswasser mit 25 ccm rauchender Salpetersäure. Nach dem Eintragen der rauchenden Salpetersäure wird noch bis zur vollendeten Lösung des Anthracens digeriert, dann zur Verflüssigung des Paraffins kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und, nachdem sich das Paraffin in Tröpfchen vereinigt hat, nach dem Erkalten die saure Flüssigkeit durch ein kleines Asbestfilter abgeseigt. Das zurückbleibende Paraffin wird so lange mit rauchender Salpetersäure ausgewaschen, bis das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser sich nicht mehr trübt. Nach dem Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion spült man das Paraffin zunächst mit warmem Alkohol in eine kleine gewogene Porzellanschale und wäscht das Filter mit Äther in ein Reagensglas nach. Der Alkohol wird auf dem Wasserbad verdunstet, dann die ätherische Waschflüssigkeit hinzugefügt und der Äther freiwillig verdunstet gelassen. Nach halbständigem Trocknen des Paraffins bei 105 bis 110° bestimmt man seine Menge durch eine erneute Wägung der Schale.

Nach Kraemer und Spilker (Muspratt, IV. Aufl., 8, S. 70) verfährt man aber am besten folgendermaßen: 10 g des sehr fein verriebenen Anthracens werden in einem mit Marke versehenen Kolben von 100 ccm mit etwa 70 ccm Äther längere Zeit geschüttelt, dann wird bis zur Marke mit Äther aufgefüllt, gemischt und zum Absetzen beiseite gestellt. 50 ccm der klaren Lösung bringt man mittels einer Pipette in eine Porzellanschale, läßt den Äther verdampfen und trocknet den Rückstand  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei 100°. Nach dem Erkalten zerreibt man den Rückstand in der Schale möglichst fein, fügt 8 ccm rauchende

Schwefelsäure mit 20% Anhydrid hinzu, mischt gut und erhitzt, indem man die Schale mit einem Uhrglase bedeckt hält, 3 Stunden lang unter häufigem Umrühren auf 100°. Der Inhalt der Schale wird mit 500 ccm heißem Wasser in ein Becherglas gespült, nach dem Erkalten durch ein feuchtes Filter filtriert und Becherglas und Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis Bariumchlorid im Filtrat keine Trübung mehr erzeugt.

Man läßt das Filter gut abtropfen, feuchtet es mit absolutem Alkohol gut an und wäscht das Paraffin durch Aufgießen von Äther durch das Filter in eine gewogene Schale, bis einige Tropfen des abfließenden Äthers beim Verdunsten keinen festen Rückstand mehr hinterlassen. Auch aus dem Becherglase entfernt man die letzten Spuren des Paraffins mittels Äthers.

Die ätherische Lösung wird in mäßiger Wärme verdunstet, der Rückstand alsdann bei 105° 1/2 Stunde lang getrocknet und als Paraffin gewogen.

Zur raschen Identifizierung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers und aromatischer Kohlenwasserstoffe überhaupt kann man sich nach Lippmann und Pollak (Monatshefte f. Chemie 1902, 670) der Farbenreaktion bedienen, welche die Kohlenwasserstoffe mit konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Benzalchlorid in der Kälte geben. Es färben die Schwefelsäure

Anthracen	malachitgrün,
Naphthalin	magenta,
*Benzol	hellgelb,
*Toluol	hellgelb,
*Xylol	orange,
Phenanthren	carmin,
Triphenylmethan	blaßgelb,
Picen	olivengrün, nach einiger Zeit,
Diphenylmethan	backsteinrot,
Stilben	blaugrün,
*Pseudocumol	orangerot,
*Cymol	orange,
Pyren	smaragdgrün, später tiefblau,
Acenaphthen	dunkelblau,
Dibenzylanthracen	gelblichgrün,
Chrysen	hellgelb, dann hellgrün, später dunkelgrün.

Die mit \* versehenen Kohlenwasserstoffe geben die Reaktion auch ohne Zusatz von Benzalchlorid.

## V. Phenol, Kresole und Handelscarbolsäure.

Der Begriff „Carbolsäure“ ist in der chemischen Industrie keineswegs feststehend und nicht nur für ein bestimmtes chemisches Individuum gebräuchlich. Als Carbolsäure bezeichnet man nicht allein das Phenol  $C_6H_5 \cdot OH$  im Zustande höchster Reinheit, sondern auch die Kresole oder Gemische von Kresolen mit Phenol und schließlich

auch rohe Teeröle, welche nur einen gewissen wechselnden Prozentsatz an diesen Gemischen enthalten. Die Phenolgehalte verschiedener Steinkohlenteere bestimmte F. Fischer (Ges. Abhandl. Bd. II, S. 184):

Ruhr-Kokereiteer . . . . .	0,18 %	Phenol
Oberschlesischer Kokereiteer . . . . .	0,41 „	„
Saar-Kokereiteer . . . . .	0,59 „	„
Gasanstaltsteer . . . . .	0,89 „	„

Im Handel sind folgende Erzeugnisse:

a) Rohphenol, sog. rohe englische Carbonsäure. Das Erzeugnis wird fast ausschließlich von England auf den Markt gebracht und dient zur Weiterverarbeitung auf Krystallphenol und Kresole. Es erstarrt in der Kälte zu einem Krystallbrei; werden 50% davon abdestilliert, so liefert das Destillat bei 15° Krystalle vom Phenol, wodurch sich das Erzeugnis vom Rohkresol, der sog. 100proz. flüssigen rohen Carbonsäure des Handels, leicht unterscheiden läßt.

b) Krystallphenol (Acidum carbolicum D. A.-B. V). In reinem Zustande farblose, dünne Krystalle oder eine weiße, strahlig krystallinische Masse vom Erstarrungspunkt 39 bis 41° und bei 183 bis 184° siedend. Der Geruch ist eigenartig streng, nicht unangenehm, aromatisch; spez. Gewicht 1,066 bei 15°; bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 15 Teilen Wasser löslich. An der Luft färbt sich das Phenol allmählich rosa.

Das Deutsche Arzneibuch IV verlangte für das Phenol einen Erstarrungspunkt von 40 bis 42°. Nach E. Eger (Pharmaz. Ztg. 48, 210; 1903) war dieser Schmelzpunkt entschieden zu hoch angesetzt. Das reinste, darstellbare Phenol erstarrt bei 40,9° (nach Leroux, Chem. Centralblatt 1919, III, 992: korr. 41°).

Im Handel sind Phenole von wechselndem Schmelzpunkt und zwar von 40 bis 41°, 39 bis 40° bis herunter auf 32°, da der Schmelzpunkt durch das Vorhandensein von geringen Mengen Feuchtigkeit und Kresolen stark beeinflußt wird. Die Erstarrungspunkte von wasserhaltigen Phenolen sind für 0,5, 1, 1,5 und 2% Wasser: 38,8°, 36,9°, 35° und 33,2°.

Verflüssigte Carbonsäure (acidum carbolicum liquefactum; D. A.-B. V) ist eine Mischung von 50 Teilen Phenol mit 5 Teilen Wasser. Sie enthält mindestens 87,8% Phenol und bildet eine klare, farblose oder schwach rötliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,068 bis 1,071.

c) 100proz. flüssige, rohe Carbonsäure, dunkel. Rohes Gemisch von dunkelrotbrauner bis fast schwarzer Farbe, klar- oder trüblich in Natronlauge, bestehend in der Hauptsache aus dem Gemisch der drei isomeren Kresole, daneben noch Phenol, auch Xylenole und höher methylierte Phenole enthaltend. Der Siedepunkt setzt meist schon bei etwa 185° ein und steigt bis über 210°. Diese Carbonsäure dient für Desinfektionszwecke sowie zur Herstellung von Kresolseifenlösung. Für die reineren Kresolsorten ist sie das Ausgangsprodukt.

d) 100proz. flüssige Carbonsäure, hell (Cresolum crudum, D. A.-B. IV). Klare, gelbliche bis gelbbraune, bei der Aufbewahrung dunkler werdende, ölige Flüssigkeit, von meist engeren Siedegrenzen

nach unten und oben als die vorige; sie kommt gleichfalls als klar- oder trüblösliche Ware in den Handel. In Wasser ist dieses Kresol nur sehr schwer löslich. Das Kresol, Deutsches Arzneibuch IV, wird hauptsächlich für pharmazeutische Zwecke (Herstellung von Kresolseifenlösung, Kresotinkresol usw.), in der Farbenindustrie und zur Kunstharzherstellung (Bakelit) verwendet.

e) Reinkresol. Wasserhelle Flüssigkeit von den Siedegrenzen 185 bis 205°, frei von Kohlenwasserstoffen und nur Spuren von Phenol und höher methylierten Phenolen enthaltend, vornehmlich aus den drei isomeren Kresolen bestehend, Scherings „Tri-kresol“ (Chem. Ind. 1897, 8). Die Siedepunkte und Erstarrungspunkte der drei reinen Kresole sind folgende (Schultz, Posts Chem.-techn. Analyse, 3. Aufl., 2, S. 1079):

	Siedepunkt	Erstarrungspunkt
o-Kresol . . . . .	191° korr.	30,5°
m-Kresol . . . . .	203° „	nicht unter 10,6°
p-Kresol . . . . .	202° „	„ „ 35°

Orthokresol läßt sich aus dem Gemisch durch vielfach wiederholte fraktionierte Destillation gewinnen; Meta-Kresol und Para-Kresol müssen auf chemischem Wege getrennt werden.

Das Mischungsverhältnis der drei isomeren Kresole im Teerkresol ist schwankend. Schulze (Ber. 20, 410; 1887) fand darin:

m-Kresol	etwa 40%
o-Kresol	„ 35 „
p-Kresol	„ 25 „

Die Löslichkeit der verschiedenen Kresole in Wasser fand Gruber (Arch. f. Hyg. 17, 618) bei gewöhnlicher Temperatur

	für reines	o-Kresol	zu 2,50	Volumproz.
„	„	m- „	„ 0,53	„
„	„	p- „	„ 1,80	„

f) Metakresol techn. (Cresolum crudum, D. A.-B. V.). Klare, gelbe bis hellbraune Flüssigkeit, in viel Wasser bis auf wenige Flocken löslich; Siedegrenzen 199 bis 204°; es enthält nur geringe Mengen Orthokresol, aber mindestens 50% Metakresol; der Rest ist in der Hauptsache Parakresol. Das Erzeugnis ist zur Herstellung des Liquor cresoli saponatus officinell.

Eine wertvollere Qualität, das 90proz. Metakresol, Siedegrenzen 202 bis 204°, gleicht im äußeren der vorigen, ist aber frei von Orthokresol und enthält etwa 88 bis 90% Metakresol.

g) Xylenol. Das Xylenol ähnelt im Aussehen dem Rohkresol und enthält als Hauptbestandteile die isomeren Xylenole; Siedegrenzen etwa 200 bis 220°, in Natronlauge klar- oder trüblöslich. Aus dem Gemisch läßt sich nach Raschig am leichtesten das symmetrische Metaxylenol isolieren.

h) Rohe Handelscarbolsäure, 25- bis 30proz., 45- bis 50proz. usw. Teerölfractionen mit entsprechendem Gehalt an Kresolen und Homologen, welche bei der Aufarbeitung der rohen Öle unmittelbar erhalten oder durch Mischung hergestellt werden. Dunkelbraune Flüssigkeit.

sigkeiten vom spez. Gewicht rd. 1,04 und von teerölartigem Geruch. Eine besondere Qualität führt den Namen Kreolincarbolsäure; sie dient zur Herstellung des Kreolins.

#### Reaktionen der Phenole.

Den Phenolen sind folgende Reaktionen eigentümlich: 1 Tropfen einer verdünnten Lösung von Phenol zu einer Lösung von 1 Teil Molybdänsäure in 10 Teilen konz. Schwefelsäure gibt eine gelbbraune Färbung, welche bald in Violett übergeht. Erwärmen bis 50°, aber nicht darüber, ist dienlich. Da diese Reaktion auf Reduktion der Molybdänsäure beruht, so wirken sehr viele Körper störend ein. — Durch Eisenchlorid (Überschuß zu vermeiden) kann man 1 Teil Phenol in 1000 Teilen Wasser durch Auftreten einer violetten Färbung nachweisen; Neutralsalze sind aber oft störend, viel Alkohol verhindert die Reaktion ganz. — Beim gelinden Erwärmen von 20 ccm einer Lösung von 1 Teil Phenol in 5000 Teilen Wasser mit Ammoniak und Eau de Javel (nicht im Überschuß) entsteht eine bleibende dunkelblaue Färbung, welche durch Säure in Rot übergeht. (Besondere Vorsichtsmaßregeln siehe Salkowski, Zeitschr. f. analyt. Chemie 11, 359; 1872.) Lösungen von Phenol geben selbst in stärkster Verdünnung mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenol,  $C_6H_3Br_3O$ .

Eine sehr schöne Reaktion auf alle Phenole wurde von Liebermann (Ber. 7, 248; 1874) angegeben. Setzt man Phenol zu einer salpetrige Säure enthaltenden Schwefelsäure, so entsteht eine braune, dann grüne, zuletzt königsblaue Mischung, welche eine prachtvoll blaue Lösung in Alkalien gibt.

Orlow (Chem.-Ztg. 26, Rep. 164; 1902) empfiehlt Uranacetat als Reagens auf Phenol. Fiora (Chem. Centralblatt 1901, I, 843) zeigt, daß reines Phenol mit Pfefferminzöl eine grünblaue Färbung gibt, die beim Erhitzen verschwindet und beim Erkalten wieder auftritt. Kresole zeigen diese Reaktion nicht.

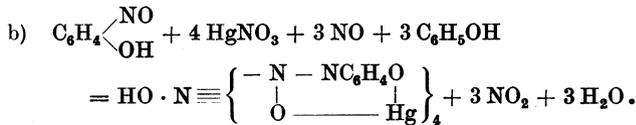
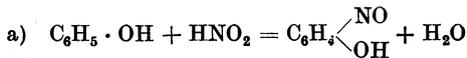
Eine Zusammenstellung vieler Reaktionen auf Phenole, namentlich auch im Gegensatz zu Holzkreosot, gibt Waller (Chem. News 43, 150).

Nach einer Untersuchung von Schaer (Arch. d. Pharmazie, April 1881) sind die Grenzen der Empfindlichkeit der wichtigsten Phenolreaktionen (in wässrigen Lösungen des Phenols oder Destillaten aus phenolhaltigen Flüssigkeiten die folgenden:

1. Tribromphenolreaktion (qualitativ). Die deutliche Fällung bzw. Niederschlagsbildung bei Zusatz frischen Bromwassers tritt noch ein bei Verdünnung von 1 : 40 000 bis 50 000. Über diese Grenze hinaus ist noch deutliche Trübung wahrnehmbar bis zu Verdünnungen von 1 : 80 000. In den letzten Fällen nimmt die Trübung beim Stehen langsam die Form winziger krystallinischer Sedimente an, unter allmählicher Klärung der Flüssigkeit.

2. Mercuronitratreaktion. Phenollösungen, welche mit etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  Vol. einer mäßig konz. (10- bis 15proz.) Lösung von reinem Mercuronitrat versetzt sind, geben nach kurzdauernder Erhitzung zum Kochen eine rosarote, stark verdünntem Blute ähnliche Färbung, die

1 bis 2 Stunden nachher am stärksten auftritt. Die Reaktion ist sehr empfindlich, besitzt annähernd die Empfindlichkeit von Nr. 1 und hält längere Zeit an. Vaubel (Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 1125; 1900) hat den bei dieser Reaktion stattfindenden Vorgang eingehend bearbeitet und ist zu folgenden, auch für die Ausführung beachtenswerten Ergebnissen gelangt: Millons Reagens, hergestellt durch Lösen von 1 Teil Quecksilber in 1 Teil kalter rauchender Salpetersäure oder 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4, wobei man zuletzt erwärmt, und Verdünnen der Lösung mit 2 Teilen destillierten Wassers, enthält neben etwas Salpetersäure in der Hauptsache Mercuronitrat und Stickoxyd, von dem vielleicht auch etwas infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff in Stickstoffdioxyd übergegangen ist. Für das Eintreten der Reaktion sind diese beiden Gase unbedingt erforderlich, und es ist daher bei der Herstellung des Reagens ein starkes Erwärmen zu vermeiden, wodurch sie leicht ausgetrieben werden könnten. Die Untersuchung des Millonschen Reagens macht es wahrscheinlich, daß seine Bildung nach folgenden beiden Gleichungen erfolgt:



Bei Di-o- und Di-m-substituierten Phenolen tritt die Reaktion nicht ein; von den Naphtholen liefert nur das  $\beta$ -Naphthol eine ähnliche Verbindung, während die übrigen Naphtholderivate nur Nitrosokörper geben.

Almén (Pharm. Journ. trans. **7**, 812) versetzt 20 ccm der zu prüfenden Lösung mit 5 bis 10 Tropfen Millons Reagens, kocht und beseitigt die gewöhnlich entstehende gelbrote Trübung von basischem Salz vorsichtig mit Salpetersäure. Die eintretende prächtig rote Färbung der Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit noch kräftiger. Leider gibt Salicylsäure dieselbe Reaktion. Um neben letzterer Carbolsäure nachzuweisen, fügt man zur Flüssigkeit etwas Ammoniak und Natriumhypochlorit. Es gelingt so, noch  $\frac{1}{50\,000}$  Phenol durch eine (in diesem letzteren Falle erst nach 24 Stunden eintretende) Blaufärbung nachzuweisen.

Chapin (Chem. Centralblatt **1920**, IV, 666) weist darauf hin, daß unter gewissen Umständen nur Phenol mit Millons Reagens eine kräftige Rotfärbung gibt, während die homologen Phenole gelbe oder grünliche Farbtöne liefern. Er schlägt daher die Reaktion zur Prüfung des Reinheitsgrades von Phenol, sowie zur Bestimmung von Phenol im Gemisch mit Homologen auf kolorimetrischem Wege vor.

3. Die Ammon-Chlor- oder Ammon-Bromreaktion. Eine mehr oder weniger kräftige indigblaue Färbung tritt ein, wenn die Phenollösung zuerst mit wenig kaustischem Ammoniak und danach mit etwas frischem gesättigtem Chlorwasser oder (besser und sicherer)

mit Bromwasser versetzt wird. Diese Färbung erfolgt noch bei Verdünnung von 1 : 10 000 und zeichnet sich durch außerordentliche Beständigkeit beim Stehen an der freien Luft aus; sie bleibt viele Tage und Wochen unverändert.

4. Ferrisalzreaktion. Die bei Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung zu phenolhaltigem Wasser eintretende blauviolette Färbung stellt die wenigst empfindliche Reaktion dar und geht mit ihrer Schärfe nicht über Verdünnungen von 1 : 1000 bis 1 : 5000 hinaus; außerdem bei manchen anderen Körpern ebenfalls auftretend und somit nur als Kontrollreaktion verwendbar.

Herzog (Pharmaz.-Ztg. 1907, 578) empfiehlt als Reagens auf Phenole das Diphenylharnstoffchlorid.

Arnold und Werner (Chem. Ztg. 29, 381; 1905) geben folgende Reaktion zur Unterscheidung von Phenol und Kresolen an. Man mischt 10 ccm der wässrigen Lösung mit Ätznatron und Alkohol, setzt einen Tropfen Anilin zu, schüttelt um, versetzt mit 5 bis 6 Tropfen Wasserstoffsperoxyd, schüttelt wieder und setzt 12 Tropfen Natriumhypochloritlösung zu. Es treten dann folgende Farbenreaktionen ein. Phenol gibt eine rote, dann in Gelb umschlagende Farbe; Ortho- und Metakresol färben sich violett, sofort in Grün übergehend, Parakresol purpurrot, bald ausbleichend. p-Kresol kann man von Phenol und den anderen Kresolen auf folgendem Wege unterscheiden: Man löst 2 Tropfen der (nötigenfalls verflüssigten) Probe in 3 ccm konz. Schwefelsäure und setzt eine Spur von Kaliumnitrit zu; dann gibt p-Kresol eine dunkelrote, Phenol, o- und m-Kresol eine smaragdgrüne Färbung. Mit Eisenchlorid gibt o-Kresol eine schnell grün werdende Blaufärbung, m-Kresol und Phenol violett, p-Kresol blau. Die Reaktionen versagen natürlich, wenn es sich nicht um die ganz reinen Produkte handelt.

Zur Unterscheidung des Metakresols von der Ortho- und Paraverbindung kann das Verhalten gegen Salpetersäure (Raschig vgl. S. 273) benützt werden. Nach Auwers und Keil (Ber. 35, 4207; 1902) gibt auch das Verhalten gegen Chloroform und Natronlauge einen guten Anhalt, indem das Metakresol beträchtliche Mengen gechlorter, cyclischer Ketone liefert, das Ortho- und Parakresol dagegen nicht. Storch (Ber. 27, Ref. S. 90; 1894) hat ein kryoskopisches Verfahren zum Nachweis bzw. zur Bestimmung von Orthokresol in Phenol vorgeschlagen, welches auf der durch Orthokresol hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigung des Phenols beruht. (Vgl. S. 276.)

Phenol und seine Homologen sind befähigt, mit Diazoverbindungen durch Kuppelung Azofarbstoffe zu bilden. Diese sehr bemerkenswerte Reaktion ist in der Farbstoffindustrie auch zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Phenole ausgebildet worden (Schwalbe, Ber. 38, 3071; 1905; Bucherer, Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 877; 1907; Chapin, Chem. Centralbl. 1920, IV, 337).

#### Untersuchung der Rohprodukte.

Phenolnatronlauge, wie sie beim Auslaugen des Mittelöls bzw. Carbolöls entsteht, ist Handelsware. Die Untersuchung dieser Lauge

zwecks Wertbestimmung geschieht in der Weise, daß man sie zunächst zur Entfernung der gelösten neutralen Öle klardampft, dann mit Salzsäure ansäuert und die ausgeschiedenen Rohphenole nach den weiter unten beschriebenen Methoden auf ihr Ausbringen an Phenol und Kresolen untersucht.

Die Untersuchung des Rohphenols erstreckt sich in der Regel auf die Bestimmung des Wassergehalts, des Erstarrungspunktes und der Klarlöslichkeit, welche in ein und derselben Operation nach der Methode von Lowe (siehe unter Carbolöl S. 215) ausgeführt wird. Zur vollständigen Abscheidung des Wassers aus dem dabei erhaltenen Vorlauf wird dieser mit der drei- bis vierfachen Menge Benzol vermischt. Auf Klarlöslichkeit wird geprüft, indem man 1 Teil Rohphenol mit 4 Teilen 10proz. Natronlauge durchschüttelt. Die Lösung muß klar sein und darf sich beim Verdünnen mit Wasser nicht trüben.

Für die Untersuchung der rohen Handelscarbolsäure kommen nur die Bestimmungen des spez. Gewichts, des Gehalts an sauren Ölen, sowie der Siedegrenzen in Frage, wie sie bereits an anderer Stelle beschrieben sind. Auf Verfälschung durch Braunkohlenteeröl und dergleichen prüft man nach Valenta und Graefe (vgl. unter Handelsbenzole S. 240).

In den Fabriken und im Handel ist folgende Methode zur Gehaltsbestimmung üblich: Es werden 10 Vol. der rohen Carbolsäure mit 90 Vol. einer Natronlauge von 1,079 spez. Gewicht längere Zeit geschüttelt, und nach vollendeter Scheidung und Klärung der Schichten wird die Menge des abgeschiedenen Öls als neutrales Öl in Rechnung gestellt. Die Phenolnatriumlösung wird dann vom darüberstehenden Öl getrennt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt; durch Zusatz von Kochsalz wird das noch in Lösung gebliebene Phenol ausgesalzen. Das Volumen der abgeschiedenen rohen, wasserhaltigen Carbolsäure wird abgelesen; zusammen mit dem gefundenen Volumen der Nichtphenole soll es annähernd das Volumen der angewandten rohen Carbolsäure ergeben.

Die Methode ist nicht einwandfrei, da die Lösung der Natriumphenolate nicht unbeträchtliche Mengen von Teerölen und Teerbasen zu lösen vermag, von denen die ersteren als Phenole gefunden werden, letztere aber beim Ansäuern der Lösung verschwinden und am Volumen der Nichtphenole fehlen. Genauer fällt das Ergebnis aus, wenn man die vom Öl getrennte Phenolnatronlösung vor dem Ansäuern so lange mit Wasserdampf abtreibt, als mit dem Destillat noch ölige Bestandteile übergehen, welche man sammeln und mit den Nichtphenolen vereinigen kann. Die Menge des in der Salzlösung zurückbleibenden Phenols gleicht sich ungefähr mit dem Wassergehalt des ausgeschiedenen Phenols aus.

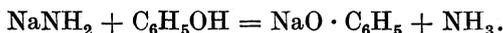
Bach (Chem.-Ztg. 6, 989; 1882) bestimmt Wasser und Phenole in roher Handelscarbolsäure in folgender Weise: 50 ccm werden in einer Retorte destilliert, bis sich in dem Kühlrohre feste Kohlenwasserstoffe zu verdichten beginnen. Das Destillat wird in eine weite Bürette aufgenommen, welche 100 ccm in  $\frac{1}{5}$  ccm eingeteilt hält, und an deren unterem Ende ein Glashahn angeschmolzen ist. In diese hat man vorher

etwa 25 ccm gesättigte Kochsalzlösung gegeben und das Volum genau abgelesen. Wenn die Carbolsäure frei von Wasser ist, so scheidet sich das destillierte Öl ganz klar von der Salzlösung; wenn es aber wässrig ist, so bildet das Öl mit dem Wasser eine Art Emulsion; durch Schütteln trennen sich jedoch beide Schichten klar voneinander. Der Zuwachs des Volumens der Salzlösung gibt die in dem Rohphenol enthaltene Wassermenge an. Ehe man das Phenol bestimmt, entfernt man die Salzlösung durch den Glashahn, füllt die Bürette bis zum Nullpunkte mit Natronlauge vom spez. Gewicht 1,26, verkorkt sie, schüttelt gut um und läßt absitzen. Wenn die Bürette ganz rein und namentlich frei von Fett war, so hat sich das Öl nach  $\frac{1}{2}$  Stunde vollständig abgeschieden, und sein Stand kann abgelesen werden. Der Unterschied von dem früher abgelesenen Volum gibt den Betrag von Phenolen an.

Einen Gehalt an Naphthalin in roher Carbolsäure bestimmt Muter (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1892, 365) durch Schütteln von 50 ccm der Probe mit 200 ccm 10proz. Natronlauge, wobei das Naphthalin ungelöst bleibt. Es wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, abgepreßt und gewogen. Das Verfahren liefert natürlich nur für den Ausnahmefall zuverlässige Ergebnisse, daß außer dem Naphthalin keine Teeröle, welche einen Teil davon gelöst halten würden, zugegen sind.

Toth (Zeitschr. f. analyt. Chemie 25, 160; 1886) schüttelt 20 ccm rohe Carbolsäure mit 20 ccm Kalilauge vom spez. Gewicht 1,25 bis 1,30, läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen und verdünnt mit Wasser auf 250 ccm, worauf die teerigen Bestandteile der rohen Säure sich abscheiden und durch Filtration entfernt werden. Der Rückstand wird mit lauwarmem Wasser gewaschen, bis die alkalische Reaktion aufgehört hat; das Filtrat und alle Waschwässer werden gesammelt und auf 3 l verdünnt. Von dieser Lösung werden 50 ccm herausgenommen und hierzu 150 ccm von Koppeschaars Bromlösung (siehe S. 268) und 5 ccm konz. Salzsäure gefügt. Die Mischung wird 20 Minuten lang hin und wieder geschüttelt und mit 10 ccm Jodkaliumlösung versetzt; nach höchstens 5 Minuten langem Stehen wird Stärkelösung hinzugefügt und das freie Jod, wie unten beschrieben, mit Natriumthiosulfat titriert.

Schryver (Journ. Chem. Soc. 18, 553; Zeitschr. f. angew. Chemie 12, 816; 1899) macht gegenüber den üblichen Methoden der Bestimmung der Phenole in rohen Handelsprodukten in Form von Brom- oder Jodderivaten den Einwurf, daß sie bei Gegenwart von Körpern, welche Halogen absorbieren (wie viele Kohlenwasserstoffe), ungenau sind. Er gibt eine neue Methode an, welche auf der Entwicklung von Ammoniak aus Natriumamid durch Hydroxylverbindungen beruht:



Etwa 1 g feingepulvertes Natriumamid wird einige Male mit thiophenfreiem Benzol gewaschen und darauf mit 50 bis 60 ccm thiophenfreiem Benzol in eine weithalsige Flasche gebracht, die mit einem aufrecht stehenden Kühler, einem Scheidetrichter und einer Saugpumpe in Verbindung steht. Man erhitzt auf dem Wasserbade zum Kochen und

saugt das dem Amid anhaftende Ammoniak ab. Dann läßt man durch einen Scheidetrichter die Probe des Materials, in etwa 6 Teilen thiophenfreiem Benzol gelöst und mit geschmolzenem Natriumacetat vollkommen getrocknet, zufließen, nachdem man zwischen Apparat und Saugpumpe eine Vorlage mit 20 ccm n-Schwefelsäure eingeschaltet hat. Man kocht unter fortwährendem Durchsaugen der Luft und wiederholtem Nachspülen des Scheidetrichters mit Benzol, bis alles Ammoniak entbunden ist, wozu etwa  $1\frac{1}{4}$  Stunden erforderlich sind. Bedingung ist, daß Apparat durchaus trocken ist. Die verbrauchte Schwefelsäure wird titrimetrisch bestimmt; die Ergebnisse des Verfahrens sollen auf + 2% genau sein, doch ist das Verfahren natürlich nicht anwendbar, wenn Gemische von Phenol mit Kresolen, Xylenolen usw. vorliegen.

#### Untersuchung der Reinprodukte.

Bei der technischen Untersuchung des Phenols kommen in Betracht die Bestimmung des Erstarrungspunkts, die Prüfung auf Klarlöslichkeit in 10 proz. Natronlauge und Wasser, sowie die Feststellung der Farbe und des Geruches. Es kann auch noch die Prüfung auf Gehalt an Wasser oder metallischen Verunreinigungen in Frage kommen. Krystallisiertes Phenol kann bis 5% Wasser enthalten; erst wenn es 7% Wasser und darüber enthält, bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Der Wassergehalt erniedrigt den Schmelzpunkt des Phenols (vergl. S. 260.)

Wegen des starken Wasseranziehungsvermögens ergibt die Bestimmung des Schmelzpunkts auf übliche Weise in der Capillare stets um 1 bis 2° zu niedrige Resultate, weshalb für die Technik die Bestimmung des Erstarrungspunkts maßgebend ist. Um von einer größeren Menge Phenol den Erstarrungspunkt zu bestimmen, ist es nach Kraemer und Spilker erforderlich, die Probe im Luftbad, Trockenschrank oder dgl. unter Ausschluß von Feuchtigkeit vollständig zu verflüssigen, gut zu mischen und eine Menge von etwa 50 ccm zur Bestimmung in einem weithalsigen Glas unter lebhaftem Umrühren mit einem in Zehntelgrade eingeteilten Thermometer langsam erkalten zu lassen, und zwar so, daß in der Nähe des Erstarrungspunkts die Temperatur um höchstens einen halben Grad in der Minute fällt. Der Erstarrungspunkt ist die Temperatur, bei der sich ein eingeführter Krystall von reinem Phenol zu vermehren beginnt. Hat man bis unter den Erstarrungspunkt abgekühlt, so steigt bei lebhafter Krystallbildung die Temperatur wieder etwas, und der zuletzt erreichte höchste Punkt ist der richtige Erstarrungspunkt. Hierzu eignet sich am besten der Apparat von Shukoff (vgl. S. 250 und 317).

Auf Klarlöslichkeit in Natronlauge prüft man, wie oben angegeben; schärfer ist die Untersuchung auf Klarlöslichkeit in Wasser, wobei 1 Teil Phenol mit 15 Teilen Wasser eine vollständig klare Lösung geben muß.

Die Farbe des Phenols (auch des synthetischen) ist oft rötlich; ein durchdringender Geruch nach Schwefelverbindungen oder anderen Teerprodukten darf nicht vorkommen.

Prüfung auf Wasser und Bestimmung des Wassergehaltes. Man kann schon 1% Wasser erkennen, wenn man das Phenol mit dem gleichen Volum Chloroform oder Äther schüttelt, und zwar an der Bildung einer milchigen Flüssigkeit. Die Höhe des Wassergehalts läßt sich annähernd abschätzen durch die Volumvermehrung beim Schütteln mit einer konz. Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung. Eine genaue quantitative Bestimmung des Wassers soll möglich sein, wenn man die Carbonsäure mit dem fünffachen Gewicht feingepulverten Bleioxyds mischt und das Gemisch bei 70 bis 80° bis zur Gewichtskonstanz trocknet (Chem. Trade Journ. 1921, 375).

Einfacher und zuverlässiger ist es jedenfalls, das Phenol zu destillieren und den Vorlauf mit der drei- bis vierfachen Menge reinen Benzols zu versetzen, wie von Kraemer und Spilker angegeben.

Verflüssigte reine Carbonsäure, d. h. reines Phenol, welches durch Zusatz von Wasser, Alkohol oder Glycerin absichtlich flüssig gemacht worden ist, läßt sich von jener „flüssigen Carbonsäure“, die wesentlich aus Kresolen besteht, unterscheiden durch ihren Siedepunkt, der bei oder unter 100° anfängt und schnell auf 185 bis 190° ansteigt, während die Kresole bei 185 bis 210° sieden; dann durch ihre Löslichkeit in Wasser (1 Teil der verflüssigten reinen Säure braucht höchstens 18 Teile Wasser zu völliger Lösung, während 1 Teil Kresol selbst von 50 Teilen Wasser nicht vollkommen aufgelöst wird); schließlich auch durch die verschiedenen Eigenschaften der Bromniederschläge.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Phenols als Tribromphenol nach Landolts Reaktion ist unbequem und auch ungenau wegen der Flüchtigkeit dieser Verbindung bei 100°. Koppeschaar (Zeitschr. f. analyt. Chemie 15, 233; 1876) hat die Methode zu einer titrimetrischen Bestimmung des Phenols umgestaltet. Er bedient sich statt des von Landolt benutzten Bromwassers einer Lösung von Bromnatrium und Natriumbromat in Wasser, die bei Gegenwart von Salzsäure Brom abgibt.

Zur Ausführung der Analyse braucht man folgende Lösungen:

- a) Eine Lösung von Natriumthiosulfat, die äquivalent ist einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung.
- b) Eine Lösung von 125 g Jodkalium im Liter.
- c) Eine Lösung von 5 NaBr + NaBrO<sub>3</sub> von solcher Stärke, daß 50 ccm, vermischt mit 10 ccm der eben erwähnten Jodkaliumlösung und zersetzt durch 5 ccm konz. Salzsäure, nach Verdünnung mit ungefähr 100 ccm Wasser 86 bis 95 ccm von der Natriumthiosulfatlösung a) verbrauchen.

Das Gemenge von Bromid und Bromat wird durch Versetzen einer ziemlich reinen Ätznatronlauge mit überschüssigem Brom, Abdampfen zur Trockene und Zerreiben des Rückstandes erhalten. Man löst hier von etwa 9 g in 100 ccm Wasser und verdünnt die in der Regel zu starke Lösung nach vorgenommener Gehaltsermittlung auf die richtige Stärke.

- d) eine filtrierte Lösung von Stärkemehl.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man 4 g (bei sehr phenolarmen Proben ein Vielfaches hiervon unter Beachtung der dann nötigen Korrektur des Analysenergebnisses) ab und löst zu 1 l, wovon man 25 ccm klare Lösung [entsprechend 0,1 g ursprüngliche Substanz<sup>1)</sup>] in eine etwa 250 ccm fassende Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen bringt, läßt 100 ccm der Lösung des Gemenges von Bromid und Bromat hinzufließen, fügt endlich 5 ccm konz. Salzsäure zu, verschließt und schüttelt. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde öffnet man die Flasche, läßt schnell 10 ccm Jodkaliumlösung einfließen, verschließt und schüttelt wieder. Hierauf titriert man das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung, unter Zusatz von Stärkelösung gegen Ende der Titration.

Hat man sich hinsichtlich der Titerstellungen und Ausführung der Titrationen genau an die angegebenen Maß- und Gewichtsverhältnisse gehalten, so findet man die Prozente Phenol in der untersuchten Probe durch die Formel:

$$(2a - b) \cdot 0,61753,$$

worin  $a$  die Anzahl der zur Bestimmung des Bromgehalts der Lösung des Bromat- und Bromidgemisches verbrauchten Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung und  $b$  die Anzahl Kubikzentimeter, welche dem Überschusse an Brom bei der Probe entsprechen, bezeichnet.

Es sei auch die von Beckurts (Arch. d. Pharmazie 24, 561; 1886) empfohlene Abänderung der Koppeschaarschen Methode unter Anwendung der von Seubert (Arch. d. Pharmazie 18, 321; 1881) vorgeschlagenen Lösungen erwähnt. Letztere sind: eine  $\frac{n}{20}$ -Bromkaliumlösung (5,939 g BrK im Liter), eine  $\frac{n}{100}$ -Kaliumbromatlösung (1,6666 g im Liter), eine  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung und eine Jodkaliumlösung von 125 g im Liter.

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man 25 bis 30 ccm Phenollösung (1 : 1000), je 50 ccm der Bromid- und Bromatlösung, 5 ccm konz. Schwefelsäure und schüttelt kräftig durch. Es tritt zunächst ein Opalisieren, dann eine Trübung unter Abscheidung von Tribromphenol und Tribromphenolbrom ein; der Überschuss an Brom wird erst nach mehreren Minuten durch Auftreten der gelben Farbe sichtbar. Nach 10 bis 15 Minuten fügt man 10 ccm Jodkaliumlösung hinzu und titriert das Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung (1 ccm der letzteren = 0,008 g Brom, welche 0,00156 g Phenol in Tribromphenol überführen).

Die Methode von Messinger und Vortmann (Ber. 23, 2753; 1890) beruht auf der Einwirkung von Jod auf alkalische Phenollösungen, wobei auf 1 Molekül Phenol 6 Atome gebraucht werden. Man hat also einfach das überschüssig zugesetzte Jod nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zurückzutitrieren, um die vorhandene Menge Phenol ermitteln zu können.

2 bis 3 g des Phenols werden in nitritfreier Natronlauge gelöst, so daß auf 1 Molekül Phenol mindestens 3 Moleküle Natron kommen.

<sup>1)</sup> Auch wenn man bei phenolarmen Proben ein Vielfaches von 4 g abwägt, darf in 25 ccm schließlich zum Filtrieren verwendeter Flüssigkeit nicht mehr als 0,1 g reines Phenol vorhanden sein.

Hierauf verdünnt man die Lösung auf 250 oder 500 ccm, erwärmt 5 oder 10 genau abgemessene Kubikzentimeter der Lösung in einem Kölbchen auf etwa 60°, läßt  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis zur starken Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzufießen und schüttelt, worauf ein hochrot gefärbter Niederschlag entsteht. Die erkaltete Flüssigkeit verdünnt man nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf 250 oder 500 ccm und titriert 100 ccm des Filtrates mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurück.

Da auf 1 Molekül Phenol 6 Atome Jod kommen, so hat man das verbrauchte Jod mit  $\frac{94,04}{761,10}$  oder mit 0,12356 zu multiplizieren, um die Menge reinen Phenols zu erfahren. Die Methode ist genau, aber ebenso wie die von Koppeschaar nur für Lösungen von reinem Phenol, nicht für Gemenge mit Homologen oder Oxyssäuren anwendbar. 100 Teile Tribromphenol entsprechen 28,4 Teilen Phenol; die Brommenge, die 1,000 g Phenol anzeigt, würde 1,106 g Kresol anzeigen.

Statt des Bromwassers oder der Koppeschaarschen und Seubertschen Lösungen empfiehlt Telle (Journ. de Pharm. et de Chim. 14 [7], 289; 1901) eine eingestellte Lösung von Natriumhypochlorit, erhalten durch Verdünnen der käuflichen Lösung (35 ccm auf 1 l), welche zu einer sauren Lösung von Bromkalium gegeben wird.

Die alkalimetrische Methode von Bader (Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, 58; 1892) und die titrimetrische Permanganatmethode von Toche (Pharmaz. Journ. 66, 360) seien hier nur erwähnt. Vgl. auch Skirrow (Chem. Centralblatt 1918, I, 1198).

Ditz und Cedivoda (Zeitschr. f. angew. Chemie 12, 873, 897; 1899) haben ein auf dem verschiedenen Bromaufnahmevermögen der Kresole beruhendes Verfahren zur Analyse von Kresolgemischen angegeben, das später von Ditz (ebd. 13, 1050; 1900) verbessert wurde. Das Verfahren ist nur anwendbar bei reinen Kresolgemischen, also bei vollständiger Abwesenheit von Phenol und Xylenolen.

Die Ausführung geschieht wie folgt: 1 g des wasserfreien Kresolgemisches wird abgewogen, in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und die Lösung auf 250 ccm gebracht. Hiervon bringt man 25 ccm in eine gut verschließbare Stöpselflasche, versetzt mit einer genügenden Menge der nach Koppeschaar bereiteten und eingestellten Bromidbromatlösung, setzt 10 ccm Salzsäure (1 : 1) zu, schüttelt genau 1 Minute, fügt 20 ccm einer 5proz. Lösung von Jodkalium zu, läßt 1 Stunde stehen, titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurück und schließt aus dessen Verbrauch auf die aufgenommene Menge von Brom. Bezeichnet man die Menge Metakresol mit  $x$ , die Summe von Ortho- und Parakresol mit  $y$ , das Gewicht des angewendeten Kresolgemisches mit  $a$ , das Gewicht des aufgenommenen Broms mit  $b$ , so ergibt sich aus den zwei Gleichungen

$$\begin{aligned} x + y &= a \\ \frac{3 \text{ Br} \cdot x + 2 \text{ Br} \cdot y}{108,08} &= b \end{aligned}$$

die Menge des Metakresols wie folgt:

$$\frac{b - 1,4796 a}{0,7398}$$

Die Methode war bei einem künstlich hergestellten Gemisch reiner Kresole auf 0,5% genau. Eingang in die Praxis hat die Methode jedoch anscheinend nicht gefunden.

Fox und Barker (Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 265; 1918; Chem. Centralblatt **1919**, II, 895) geben, aufbauend auf den Arbeiten einer Reihe anderer Forscher, folgende Methode für die Bestimmung von Phenol im Gemisch von Kresolen an. Von dem mit Chlorcalcium getrockneten Gemisch werden 100 ccm fraktioniert destilliert und zwar so, daß 7 ccm in der Minute übergehen. Man bricht die Destillation bei 210° ab und destilliert das bis dahin übergegangene Destillat in gleicher Weise nochmals bis 202°. Wenn das bis dahin gesammelte Destillat nicht mehr als 5% der ursprünglichen Probe beträgt, so enthält die Probe nicht mehr als 5% Phenol. Beträgt das Destillat mehr als 5%, so destilliert man es nochmals und zwar bis 195° und prüft das Destillat auf Phenol durch Bestimmung der Dichte bei 15,5° oder mittels Bromwasser. Die Bestimmung der Dichte kann im Pyknometer oder mit der Westphalschen Wage bei beliebiger Temperatur erfolgen; für jeden Grad über 15,5 werden 0,00055 zu dem gefundenen spez. Gewicht zugezählt. Zur Prüfung mit Bromwasser versetzt man 0,1 bis 0,2 ccm des Destillats mit etwa 10 ccm Wasser und 2 oder 3 Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,15), schüttelt gut um, ergänzt das Volumen mit frisch bereitetem Bromwasser zu etwa 100 ccm, schüttelt heftig und läßt absitzen. Sind 5% und mehr Phenol in der ursprünglichen Probe zugegen, so bildet sich ein voluminöser, leichter Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen Nadelchen besteht und scharf von dem dunklen öligen oder schweren körnigen Niederschlag, den die Kresole geben, zu unterscheiden ist. Übersteigt die Dichte bei 15,5° den Wert 1,048 und ist ein deutlicher Phenolniederschlag mit Bromwasser entstanden, so muß der Gehalt an Phenol besonders bestimmt werden; andernfalls kann angenommen werden, daß der Gehalt an Phenol 5% nicht erreicht.

Zur Bestimmung von ganz geringen Mengen Phenol in einem Gemisch von Phenol und Kresolen läßt sich auch die Eigenschaft der größeren Acidität des Phenols benutzen (Müller, Lunge-Köhler S. 762, 1912). Fischer beschreibt in den Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle, Bd. III, S. 82, ein auf dieser Eigenschaft des Phenols aufgebautes Analysenverfahren. Er gibt folgendes Beispiel, welches die Methode zu kennzeichnen geeignet ist:

10 g Phenol, rein, werden mit 90 g eines phenolfreien Kresolgemisches versetzt und die Mischung mit 192 ccm  $\frac{2}{5}$ -Natronlauge (4 ccm  $\frac{1}{5}$  Überschuß) gelöst. Die alkalische Lösung wird zwölfmal mit je 15,7 ccm  $\frac{2}{5}$ -Salzsäure und je 150 ccm Äther zunächst im Scheidetrichter und dann in einer gutschließenden Stöpselflasche  $\frac{1}{4}$  Stunde auf der Maschine kräftig geschüttelt. Nach Abtrennung der Ätherlösung wird die alka-

lische wässrige Lösung jedesmal mit je 100 ccm Äther zunächst im Scheidetrichter und dann in einer Stöpselflasche auf der Maschine 10 Minuten geschüttelt, beim letzten Auszuge nach Kochsalzzugabe. Die beiden zusammengehörenden Ätherauszüge werden jeweils vereinigt. Nach Abdestillieren des größten Teiles des Äthers wird dann, um Phenolverluste zu vermeiden, der Rest des Äthers bei Zimmertemperatur in offener Schale verdunsten gelassen. Bei der elften Ansäuerung erhält man 7 g sofort krystallisierendes Phenol. Durch Fraktionierung der Auszüge von Nr. 6 ab werden insgesamt etwa 92% des angewandten Phenols in Form eines bei 26° schmelzenden Gemisches mit Kresol zurückerhalten. Der Phenolgehalt in den krystallisierenden Anteilen läßt sich dann aus einer Tabelle ablesen, die Raschig für Phenol-Kresolgemische aufgestellt hat (F. Fischer, Ges. Abhandl., Bd. II, S. 178).

Erstarrungs- punkt	Phenol %	Erstarrungs- punkt	Phenol %	Erstarrungs- punkt	Phenol %
9,5	47,3	20	65,1	30,5	83,0
10	48,1	20,5	66,0	31	83,8
10,5	49,0	21	66,8	31,5	84,7
11	49,8	21,5	67,7	32	85,5
11,5	50,7	22	68,5	32,5	86,4
12	51,5	22,5	69,4	33	87,2
12,5	52,4	23	70,2	33,5	88,1
13	53,2	23,5	71,1	34	88,9
13,5	54,1	24	71,9	34,5	89,8
14	54,9	24,5	72,8	35	90,6
14,5	55,8	25	73,6	35,5	91,4
15	56,6	25,5	74,5	36	92,3
15,5	57,5	26	75,3	36,5	93,2
16	58,3	26,5	76,2	37	94,0
16,5	59,2	27	77,0	37,5	94,9
17	60,0	27,5	77,9	38	95,7
17,5	60,9	28	78,7	38,5	96,6
18	61,7	28,5	79,6	39	97,4
18,5	62,6	29	80,4	39,5	98,3
19	63,4	29,5	81,3	40	99,1
19,5	64,3	30	82,1	40,5	100,0

Diese Tabelle läßt sich natürlich auch allgemein zur Beurteilung von Phenol-Kresolgemischen verwenden. Man destilliert das Gemisch unter Anwendung einer kleinen, mit Glasperlen oder besser Glasrohrstückchen gefüllten Kolonne fraktioniert ab und fängt das von 180 bis 190° übergehende Phenol-Kresolgemisch gesondert auf; der Phenolgehalt kann dann unmittelbar der Tabelle entnommen werden. Ist das Phenol wasserhaltig, so daß man bei der Fraktionierung einen wässrigen Vorlauf erhält, so muß dieser Vorlauf in bekannter Weise getrocknet werden, worauf der Phenolgehalt ebenfalls mittels der Tabelle bestimmt wird.

Für rohes Kresol (Cresolum crudum, D. A.-B. IV.) sind besondere Bedingungen hinsichtlich des Phenolgehalts und des Mischungsverhältnisses der Kresole nicht vorgeschrieben. Bedingung ist eine helle bis hellbraune Farbe und die Klarlöslichkeit in verdünnter Natronlauge.

10 ccm rohes Kresol, mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser in einem 200 ccm fassenden Meßzylinder mit Stöpsel geschüttelt, dürfen nach längerem Stehen nur wenige Flocken abscheiden. Setzt man dann 30 ccm Salzsäure und 10 g Natriumchlorid hinzu, schüttelt und läßt darauf ruhig stehen, so sammelt sich die ölige Kresolschicht oben an; diese soll 8,5 bis 9 ccm betragen. 5 ccm der so abgeschiedenen Kresole sollen sich beim Schütteln mit 300 ccm Wasser und 0,5 ccm Eisenchloridlösung blauviolett färben.

Das rohe Kresol des Deutschen Arzneibuches V. soll dagegen ein mindestens 50 proz. Metakresol vorstellen. Es soll die oben beschriebene Anforderung hinsichtlich der Klarlöslichkeit aushalten; unterwirft man ferner 50 g dieses Kresols aus einem Destillierkölbchen von ungefähr 70 ccm Inhalt der Destillation, so müssen mindestens 46 g zwischen 190 und 204° übergehen. Für die Bestimmung des Gehalts an m-Kresol hat Raschig (Zeitschr. f. angew. Chemie 13, 759; 1900) ein Verfahren angegeben, das sich wegen seiner Sicherheit und Zuverlässigkeit allgemeiner Anwendung erfreut. Es beruht auf der von diesem Forscher gefundenen Tatsache, daß beim Behandeln von m-Kresol in der Siedehitze mit einem Überschuß von Salpetersäure quantitativ Trinitrokresol gebildet wird, während o- und p-Kresol bei der gleichen Behandlung vollständig zu Oxalsäure verbrennen. Man hat sich bei der Ausführung der Bestimmung genau an die folgende Vorschrift zu halten, die allen Besonderheiten der Reaktion gerecht wird:

Genau 10 g des Kresolgemisches werden in einem kleinen Erlenmeyerkolben abgewogen und mit 15 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure von 66° Bé gemischt. Der Kolben bleibt dann für 1 Stunde in einem durch Dampf geheizten Trockenschrank stehen, worauf man seinen Inhalt in einen weithalsigen Kolben von 1 l Fassungsraum gießt und diesen durch Umschwenken unter der Wasserleitung abkühlt; dabei legt sich die in der Wärme dünnflüssige Sulfosäure als dicker Sirup an die Wände des Literkolbens.

Nummehr gießt man in den Erlenmeyerkolben, welcher zur Sulfurierung gedient hat und dem noch geringe Mengen der Sulfosäure anhaften, zum Ausspülen derselben 90 ccm gewöhnliche 40grädige Salpetersäure, schwenkt damit gut aus und gibt sodann diese ganze Menge Salpetersäure auf einmal in den Literkolben, schüttelt sofort kräftig, bis alle Sulfosäure gelöst ist, was ungefähr 20 Sekunden in Anspruch nehmen wird. Man stellt den Kolben sogleich unter den Abzug und nach Verlauf von 1 Minute tritt eine heftige Reaktion ein; der Inhalt des Kolbens kommt unter Ausstoßung roter Dämpfe in lebhaftes Kochen, worauf sich die Flüssigkeit plötzlich trübt. Es scheiden sich Öltropfen von Trinitro-m-Kresol aus, die sich am Boden sammeln, und nach Verlauf von 5 Minuten scheint die ganze Reaktion beendet. Man läßt aber noch mindestens weitere 5 Minuten stehen, weil meistens noch eine geringe Nachnitrierung stattfindet; dann gießt man den ganzen Kolbeninhalt in eine Schale, die bereits 40 ccm Wasser enthält, und spült mit weiteren 40 ccm Wasser nach. Beim Mischen mit Wasser erstarrt das Öl unter Aufquellen und Entweichen

nitrosen Dämpfe zu einem Krystallbrei von Trinitro-m-Kresol. Dieser bleibt bis zum völligen Erkalten der Flüssigkeit mindestens 2 Stunden stehen, wird dann mit dem Pistill gut zerdrückt, auf ein gegen ein anderes tariertes Filter gebracht und an der Saugpumpe abgesogen. Man wäscht mit 100 ccm Wasser nach, welche am besten durch einen in eine feine Spitze ausgezogenen Trichter aufgegeben werden, und trocknet alsdann mit dem Filter im Dampfschrank bei 95 bis 100°.

Wenn man genau nach der Vorschrift verfährt, erhält man unter allen Umständen stets auf 1% m-Kresol 1,74% Trinitro-m-Kresol, wie auch das Kresolgemisch zusammengesetzt sein möge. Selbst ein Gehalt bis zu 10% Phenol beeinflusst nicht die Genauigkeit, weil die daraus gebildete Pikrinsäure in Lösung bleibt; dagegen ist das Verfahren auf stark phenolhaltige Gemische, die aber im Handel nicht vorzukommen pflegen, nicht anwendbar. In ihnen verrät sich aber der Phenolgehalt schon durch ihren Siedepunkt und ferner dadurch, daß das Nitroprodukt im Trockenschrank bei 95 bis 100° nicht fest bleibt, sondern zerfließt oder wenigstens zu einem weichen Brei wird. Auch Xylenole, die schon häufiger im Kresol des Handels zu finden sind, verraten sich in derselben Weise: das Nitroprodukt zerfließt in der Wärme, oder es will sogar in der Kälte nicht erstarren. Ein Kresol dagegen, welches in seiner allergrößten Menge zwischen 190 und 200° destilliert und demnach kaum Phenol oder Xylenole enthält, gibt stets einen hellgelben Krystallkuchen, dessen Gewicht, durch 1,74 dividiert, direkt den Gehalt an m-Kresol angibt, und zwar schwanken die erhaltenen Werte nicht über + 1%.

Die angewandte Salpetersäuremenge ist erheblich größer, als nötig wäre, um alles zu nitrieren und zu oxydieren, und man hat bei den Durchschnittskresolen von 35 bis 60% m-Kresolgehalt auch schon mit 70 ccm Salpetersäure gute Ergebnisse; aber in diesem Fall tritt die Reaktion häufig so schnell ein, daß man kaum Zeit hat, Sulfo- und Salpetersäure gründlich zu mischen und den Kolben fortzustellen, und sogar schon Explosion des Kolbens stattgefunden hat. Man hat daher die vorgeschriebenen 90 ccm Salpetersäure beizubehalten, dieselbe auf einmal und möglichst rasch in den Kolben zu geben und darauf zu achten, daß der Nitrierungskolben einen möglichst weiten Hals besitzt.

Ein ähnliches, aus Frankreich stammendes Verfahren, das zwar nicht so einfach und rasch als die Methode von Raschig zu Endegeführt werden kann, aber etwas höhere Werte als diese, wahrscheinlich infolge vollkommenerer Nitrierung ergibt, beschreiben F. Russig und G. Fortmann (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 14, 157; 1901). Auch die französische Methode ist nicht ausführbar bei Kresolgemischen, welche über 10% Phenol oder Xylenole enthalten, was aber ihre Brauchbarkeit nicht beeinflusst, da eben in den zur Untersuchung gelangenden Betriebs- und Handelskresolen nicht viel Phenol und Xylenole enthalten sein sollen. Danach werden 50 g des Kresols in einem Erlenmeyerkölbchen abgewogen und mit 125 g Schwefelsäure von 66° Bé

gemischt. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf 60 bis 70° C, und eine weitere Wärmezufuhr ist nicht nötig. Nach 1- bis 2stündigem Stehen erfolgt die Nitrierung der Sulfosäure in einem Apparat, welcher zweckmäßig aus einer tubulierten Glasretorte von etwa 1 l Fassung auf einem Sandbad besteht, deren Destillationsrohr unter Einschaltung einer Waschflasche mit einem gut ziehenden Abzug verbunden wird. Man füllt 400 ccm Salpetersäure von 40° Bé in die Retorte, erwärmt auf 60° C und entfernt darauf die Flamme. Auf den Tubulus setzt man vermittels eines Gummistopfens einen zylindrisch geformten Tropftrichter ohne Hals, der so weit sein muß, daß man den Erlenmeyerkolben mit Inhalt rasch in denselben hineinstülpen kann, so daß er infolge des äußeren Luftdrucks gefüllt bleibt. In einer Gesamtdauer von ungefähr 1½ bis 2 Stunden läßt man alsdann die Sulfosäure in die heiße Salpetersäure eintropfen, wobei unter heftiger Entwicklung von Wärme und nitrosen Dämpfen vollkommene Nitrierung und Oxydation erfolgt. Ungefähr 20 Minuten nach beendigter Reaktion gießt man den Retorteninhalt in eine größere Porzellanschale, in der sich 200 ccm Wasser befinden, und spült mit weiteren 200 ccm Wasser nach, schmilzt auf und läßt unter kräftigem Rühren erstarren; im übrigen verfährt man, wie von Raschig angegeben, nachdem man das Trinitrokresol auf einem gehärteten Saugfilter noch mit weiteren 200 ccm Wasser in feinem Strahl ausgewaschen hat.

50 g chemisch reines m-Kresol liefern, auf diese Weise behandelt, 87,8 g = 175,6% Trinitro-m-Kresol, während bei demselben Kresol nach Raschigs Methode nur 174,0% gefunden werden. Es ist Sache der Übereinkunft, nach welcher der beiden Methoden vorkommenden Falles die Bestimmung auszuführen ist.

Eine von J. J. Fox und M. F. Barker (Chem.-Ztg. 44, Rep. 268; 1920) vorgeschlagene Methode, die auf der Bromierung des Kresolgemisches in Tetrachlorkohlenstoff beruht, wobei m-Kresol eine Tribromverbindung, Phenol, o- und p-Kresol Dibromverbindungen geben sollen, hat noch keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Um in einem Handelskresol die drei isomeren Kresole nebeneinander zu bestimmen, kann man nach Raschig (Zeitschr. f. angew. Chemie 13, 759; 1900) durch eine sehr sorgfältige und oft wiederholte fraktionierte Destillation das bei 188° siedende o-Kresol vollständig abscheiden und bekommt dann ein Destillat, das rund 60% m-Kresol neben 40% p-Kresol enthält; in diesem Destillat kann dann der Gehalt an m-Kresol nach der obigen Methode von Raschig bestimmt werden.

In Gemischen von Phenol und o-Kresol, die nur diese beiden Bestandteile enthalten, stellt man den Gehalt an o-Kresol vorteilhaft durch Bestimmung des Erstarrungspunktes fest, und zwar unter Benutzung einer auf synthetischen Gemischen aufgebauten Vergleichstabelle. Die folgende Tabelle gründet sich auf Mischungen von Phenol E. P. 39,9° und o-Kresol E. P. 29,9°; sie dürfte für technische Zwecke hinreichend genau sein.

% Phenol	% o-Kresol	E. P.	% Phenol	% o-Kresol	E. P.
100	—	39,9°	45	55	20,0°
95	5	37,0°	40	60	20,5°
90	10	34,3°	35	65	21,2°
85	15	31,4°	30	70	22,0°
80	20	28,4°	25	75	23,1°
75	25	25,5°	20	80	24,2°
70	30	22,8°	15	85	25,4°
65	35	20,0°	10	90	26,7°
60	40	19,3°	5	95	28,2°
55	45	19,5°	—	100	29,9°
50	50	19,6°	—	—	—

Wie ersichtlich, ist der mittlere Teil der Tabelle zur analytischen Bestimmung und Beurteilung wenig geeignet. Dawson und Mountford (Chem. Zentralbl. 1919, II, 818) raten deshalb, in derartigen Fällen durch Zugabe bestimmter Mengen reinen Phenols den Erstarrungspunkt entsprechend heraufzusetzen. Die gleichen Forscher weisen auch darauf hin, daß die Dichten von Phenol und o-Kresol genügend weit auseinander liegen, um eine ungefähre Bestimmung zu ermöglichen; sie geben folgende Zahlen:

Phenol: 1,0710 bei 25°,

o-Kresol: 1,0415 bei 25°.

Versuche, mittels der Bestimmung von Dichte und Erstarrungspunkt auch kompliziertere Kresolgemische zu analysieren, werden für technische Zwecke kaum Bedeutung haben, da die technischen Kresole stets durch Äthylphenol, Xylenole usw. mehr oder weniger verunreinigt sein dürften (Masse und Leroux, Chem. Centralblatt 1917, I, 278).

## VI. Pyridin- und Chinolinbasen.

Das Pyridinbasengemisch aus Steinkohlenteer besteht hauptsächlich aus den Basen der Pyridin- und Chinolinreihe; in geringen Mengen finden sich darin auch Pyrrol und die Basen der aromatischen Reihe, wie Anilin usw. Gewonnen werden die Basen aus der sog. Pyridinschwefelsäure, welche durch Extraktion der leichten Öle mit verdünnter Schwefelsäure entsteht; diese Basen werden durch Einleiten von Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Handelsprodukte sind Reinpyridin, Pyridin Alter Test, Pyridin Neuer Test, hochsiedende Pyridinbasen und Chinolin techn. Das Reinpyridin findet als Lösungsmittel und für synthetische Zwecke Verwendung. Es ist von wasserheller Farbe, mit Wasser klar mischbar und siedet etwa in den Grenzen 114 bis 117°. Der sog. Alte Test war früher für die Vergällung von Spiritus vorgeschrieben, wurde aber durch Beschluß des deutschen Bundesrates vom Jahre 1912 durch den Neuen Test ersetzt; er dient ebenfalls zu den mannigfachsten Zwecken als Lösungsmittel, außerdem auch zur Verarbeitung auf die darin enthaltenen homologen Pyridine. Die hochsiedenden Pyridinbasen bilden eine durchdringend unangenehm riechende Flüssigkeit von den Siedegrenzen

160 bis 220°; sie sind meist von dunkelbrauner Farbe und mehr oder weniger verunreinigt durch neutrale Bestandteile. Verwendung finden diese Basen ebenfalls als Lösungsmittel, vor allem zur Isolierung von Carbazol aus Rohanthracen. Das technische Chinolin siedet um 240°; es wird nur in beschränkten Mengen gewonnen.

Das weitaus wichtigste Erzeugnis aus der Reihe der Pyridinbasen ist das Pyridin Neuer Test, für das im folgenden die jetzt gültigen Vorschriften der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein wiedergegeben sind:

Farbe. Die Farbe des Pyridins soll nicht dunkler sein als die einer frisch bereiteten Jodlösung; welche 2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung in 1 l destillierten Wassers gelöst enthält.

Zur Prüfung sind zwei Glasröhren von 150 mm Länge und 15 mm lichter Weite zu verwenden, welche auf beiden Seiten durch runde Glasplatten, sog. Deckgläschen, verschlossen werden. Festgehalten werden die Deckgläschen durch aufzusetzende Schraubkapseln, welche in der Mitte eine Öffnung von 12 mm Durchmesser haben. Es ist darauf zu achten, daß bei dem Verschlusse der mit den Flüssigkeiten gefüllten Röhren Luftblasen unter dem Deckgläschen nicht zurückbleiben. Maßgebend für die Beurteilung sind nur die Farbtöne, welche die Flüssigkeiten zeigen, wenn man sie durch die Deckgläschen gegen das in der Längsachse der Röhren einfallende Licht betrachtet.

2. Verhalten gegen Cadmiumchlorid. 10 ccm Pyridinbasen werden mit Wasser zu 1 l verdünnt. Von dieser Pyridinbasenlösung werden 10 ccm mit 5 ccm einer Lösung von 5 g wasserfreien, geschmolzenen Cadmiumchlorids in 100 ccm Wasser versetzt und kräftig geschüttelt; es soll innerhalb 10 Minuten eine reichliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Als reichlich ist diese in Zweifelsfällen anzusehen, wenn sie, 10 Minuten nach dem Vermischen der Flüssigkeiten auf ein gewogenes Papierfilter von 9 cm Durchmesser und 0,45 } bis 0,55 g Gewicht gebracht und, ohne vorhergehendes Auswaschen, auf einer Unterlage von Filtrierpapier eine Stunde bei einer Wärme von 50 bis 70° getrocknet, nicht weniger als 25 mg wiegt.

3. Verhalten gegen Nessler's Reagens. Werden zu 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung (vgl. Ziffer 2) bis zu 5 ccm Nessler'sches Reagens zugesetzt, so soll ein weißer Niederschlag entstehen.

4. Siedegrenzen. Werden 100 ccm Pyridinbasen destilliert, so sollen bei 140° mindestens 50 ccm und bei 160° mindestens 90 ccm übergegangen sein.

100 ccm Pyridin werden bei 15° mit einer Pipette abgemessen und in einen Kupferkolben mit kurzem Halse von 180 bis 200 ccm Rauminhalt gebracht. Der Kolben wird auf eine Asbestplatte mit kreisförmigem Ausschnitte gestellt. Auf diesen Kolben wird ein mit einer Kugel versehenes Siederohr von den in der Fig. 13 angegebenen Abmessungen aufgesetzt, dessen seitliches Ansatzrohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden wird, der eine mindestens 40 cm lange Wasserhülle besitzt. Das andere Ende des Kühlers trägt einen Vorstoß, dessen verjüngtes Ende zur Vorlage führt. Als solche dient ein möglichst

enger, verschließbarer Glaszylinder von 100 ccm Rauminhalt mit einer Teilung in  $\frac{1}{2}$  ccm. Durch die obere Öffnung des Siederohres wird ein Thermometer so eingeführt, daß sein Quecksilbergefäß die Mitte der Kugel einnimmt. Da sich der ganze Quecksilberfaden des Thermometers auch bei dem höchsten bei der Destillation zu erreichenden Wärmegrade stets noch innerhalb des Siederohres befinden soll, so ist erforderlichenfalls ein abgekürztes Thermometer zu benutzen.

Die Destillation wird so geleitet, daß in der Minute etwa 5 ccm Destillat übergehen. Sobald der Quecksilberfaden des Thermometers bis auf  $160^\circ$  gestiegen ist, wird die Flamme ausgelöscht. Hierauf wartet man, bis keine Flüssigkeit mehr abtropft.

Beträgt der Barometerstand während der Destillation nicht 760 mm, so soll für je 30 mm  $1^\circ$  in Anrechnung gebracht werden.

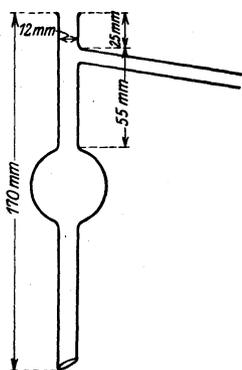


Fig. 13. Siederohr.

5. Mischbarkeit mit Wasser. Werden 50 ccm Pyridin mit 100 ccm Wasser vermischt, so soll eine klare oder doch nur so schwach opalisierende Mischung (ohne Schichtenbildung) entstehen, daß Schwabacher Druckschrift nach Ablauf von 5 Minuten und vor Ablauf von 10 Minuten nach der Vermischung durch eine Schicht von 15 cm Höhe noch zu lesen ist. Diese Prüfung ist unter Verwendung des zur Bestimmung der Farbe des Pyridins unter 1 angegebenen Rohres im zerstreuten Tageslicht vorzunehmen. Das gefüllte Rohr wird zweckmäßig nicht unmittelbar auf die Schrift aufgesetzt, sondern senkrecht etwas darüber gehalten, damit genügend Licht auf die Schrift fällt.

6. Wassergehalt. Das Pyridin darf höchstens 7,5% Wasser enthalten. 20 ccm Pyridinbasen und 20 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,40 werden mittels einer Pipette in einen in  $\frac{1}{5}$  ccm geteilten, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Standzylinder gebracht und durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen soll die entstehende obere Schicht mindestens 18,5 ccm betragen. In Zweifelsfällen ist das Gemisch vor dem Ablesen auf  $15^\circ$  abzukühlen.

7. Titration. 10 ccm Pyridinbasen werden in einen Kolben von 100 ccm Rauminhalt, der etwa zur Hälfte bis drei Viertel mit Wasser gefüllt ist, gegeben. Die Mischung wird umgeschwenkt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Von dieser Mischung werden alsdann 10 ccm mit n-Schwefelsäure titriert, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 9,5 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht sein. Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrierpapier durch eine Lösung von 1 g Kongorot in 1 l Wasser gezogen und getrocknet.

Die Vorschriften für Pyridin Alter Test unterscheiden sich von den für den Neuen Test geltenden Anforderungen dadurch, daß von diesem Erzeugnis bei der Siedeanalyse bis  $140^\circ$  mindestens 90 ccm

übergehen müssen, und daß bei der Titration mit n-Schwefelsäure nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt der Kongo-papierreaktion verbraucht sein sollen.

Der Nachweis von Pyridinbasen in einem damit vergällten Alkohol gelingt leicht mit einer Lösung von Quecksilberjodid-Kaliumjodid (Chem. Ind. 1900, 25), welches damit noch in verdünnten Lösungen einen gelblichen krystallinischen Niederschlag erzeugt. Der zu untersuchende Alkohol wird unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Ätznatron neutralisiert und destilliert und das Destillat mit dem Reagens versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert und gut ausgewaschen. Man erhitzt ihn mit Kalilauge, und erst wenn hierbei der eigentümliche Geruch des Pyridins auftritt, ist seine Anwesenheit erwiesen.

Nach Mitteilung der technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamts (Pharmaz. Ztg. 1904, 874) wird zum Nachweis des Pyridins in denaturiertem Alkohol 1 l mit 1 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand von 15 ccm zeigt beim Versetzen mit 3 g festem Ätzkali den bekannten Geruch des Pyridinbasengemisches, dessen Menge durch Destillation in vorgelegte Normalsäure natürlich auch titrimetrisch bestimmt werden kann.

Der Nachweis im Branntwein kann so erfolgen, daß man zu 100 ccm Branntwein 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure gibt und auf dem Wasserbade bis auf 10 ccm eindampft. In die erkaltete Flüssigkeit gibt man dann eine starke Messerspitze reines Calciumcarbonat und rührt mit dem Glasstabe um. Ist Pyridin auch nur in ganz geringer Menge vorhanden, so tritt sofort der eigenartige Pyridingeruch auf, der mitunter einige Minuten anhält (Chem.-techn. Wochenschr. 4, 96; 1920).

Quantitative Bestimmung der Basen. Schulze (Ber. 20, 3391; 1887) empfiehlt zur titrimetrischen Bestimmung der Pyridinbasen Eisenchlorid als Indicator, da alle übrigen bekannten Indicatoren versagen. Er löst 5 ccm des Basengemisches in 100 ccm Wasser und versetzt 25 ccm der Lösung mit 1 ccm einer 5proz. Eisenchloridlösung, wobei flockiges Eisenoxydhydrat ausfällt. Nun wird vorsichtig mit n-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Ausscheidung titriert; die austitrierte Flüssigkeit ist wasserhell. Der Verbrauch an n-Schwefelsäure schwankt bei Handelspyridinen verschiedener Abkunft von etwa 12 bis 13 ccm. Bei der Titration verfährt man so, daß man gegen das Ende die Säure nur tropfenweise zufließen läßt und nach jedem Zusatz  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute wartet.

Zur Pyridinbestimmung in Gegenwart von Ammoniak kann man nach Bayer (Journ. f. Gasbel. 55, 513; 1912) so verfahren, daß man das etwa vorhandene Ammoniak als phosphorsaure Ammoniakmagnesia fällt, von dem Niederschlag filtriert, mit überschüssigem Alkali abtreibt und das pyridinhaltige Destillat in  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure aufnimmt. Man titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zurück unter Verwendung von Eisenchlorid und Rhodanammonium als Indicator.

Nach Malatesta und Germain (Chem. Centralbl. 1914, II, 952) soll die Fällung des Pyridins in alkoholischer Lösung mit einer alkoho-

lischen Cadmiumsalzlösung und Rücktitration der nicht verbrauchten Cadmiumsalzlösung mit  $^{n/10}$ -Silbernitratlösung die besten Ergebnisse liefern; der Alkohol muß mindestens 90 proz. sein. Die Berechnung hat unter Zugrundelegung der Formel  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  zu erfolgen.

Mit Hilfe von Jod lassen sich nach Harvey (Chem. Centralblatt 1919, II, 473) die Pyridinbasen aus saurer Lösung als Perjodide ausfällen; die Reaktion soll sich zu der titrimetrischen Bestimmung des Pyridins benutzen lassen.

Eine quantitative Bestimmung der Pyridinbasen im Ammoniakwasser geschieht nach Houghton (Journ. f. Gasbel. 54, 391; 1911) und Baessler (ebenda, 55, 905; 1912) in folgender Weise: 100 ccm des Ammoniakwassers werden mit 150 ccm destillierten Wassers verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung neutralisiert, darauf mit 5 ccm n-Natronlauge versetzt und der Destillation unterworfen. Das aus Wasserdampf, Pyridin und Ammoniak bestehende Destillat wird durch eine Lösung von Natriumhypobromit geleitet, wobei das Ammoniak in Stickstoff und Wasser zerfällt, während das Pyridin unzersetzt hindurchgeht und in  $^{n/10}$ -Säure aufgefangen wird. Die nicht durch das Pyridin gebundene Säure wird mit  $^{n/10}$ -Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indicator zurücktitriert. 1 ccm  $^{n/10}$ -Säure entspricht 0,0079 g Pyridin.

## VII. Schwere Teeröle.

Die schweren Öle bilden die Hauptmenge der öligen Destillate des Steinkohlenteers. Sie umfassen nicht nur die betreffenden hochsiedenden Fraktionen selbst, sondern auch die bei der Verarbeitung der niedriger siedenden Anteile abfallenden sog. Rückstandsöle.

Weitaus die größten Mengen dienen zum Imprägnieren von Holz, als Brennstoff für Heiz- und Kraftzwecke, sowie zur Herstellung von präpariertem Teer. Beträchtliche Mengen von Schweröl, namentlich von krystallinischen Rückständen, finden Verwendung als Rohmaterial zur Herstellung von Ruß. Das Anthracenöl schließlich ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Carbolineum und Teerfettöl. Im folgenden sollen nur die Hauptverwendungsgebiete berücksichtigt werden.

### Imprägnieröl (Creosotöl).

Maßgebend für die Beschaffenheit der Imprägnieröle sind die verschiedenen Qualitätsvorschriften der Eisenbahn- und Telegraphenverwaltungen der einzelnen Staaten. Hier können nur die Anforderungen wiedergegeben werden, die durch Vereinbarung des Deutschen Eisenbahn-Zentralamtes mit den Lieferanten im April 1920 festgelegt wurden.

„Das Teeröl soll ein reines Steinkohlenteeröl und so zusammengesetzt sein, daß bei der Destillation bis 150° höchstens 3%, bis 200° höchstens 15%, bis 235° höchstens 30% überdestillieren (Thermometerkugel im Dampf). Sein Gehalt an sauren Bestandteilen (carbolsäureartigen Stoffen), die in Natronlauge vom spez. Gewicht 1,15 löslich sind, muß mindestens 3% betragen.

Das spez. Gewicht bei  $15^{\circ}$  soll zwischen 1,04 bis 1,15 liegen, und das Öl muß bei  $+40^{\circ}$  C vollkommen klar sein. Das Öl muß beim Vermischen mit dem gleichen Volum Benzol (krystallierbar) klar bleiben, ohne mehr als Spuren ungelöster Körper auszuscheiden. 2 Tropfen dieser Mischung sowohl als auch des unvermischten Öles müssen, auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrierpapier gegossen, von diesem vollständig aufgesogen werden, ohne mehr als Spuren, d. h. ohne einen deutlichen Fleck ungelöster Stoffe zu hinterlassen.“

Die nach diesen Bedingungen in Betracht kommenden Untersuchungen werden in den Laboratorien der Tränkanstalten übereinstimmend wie folgt ausgeführt:

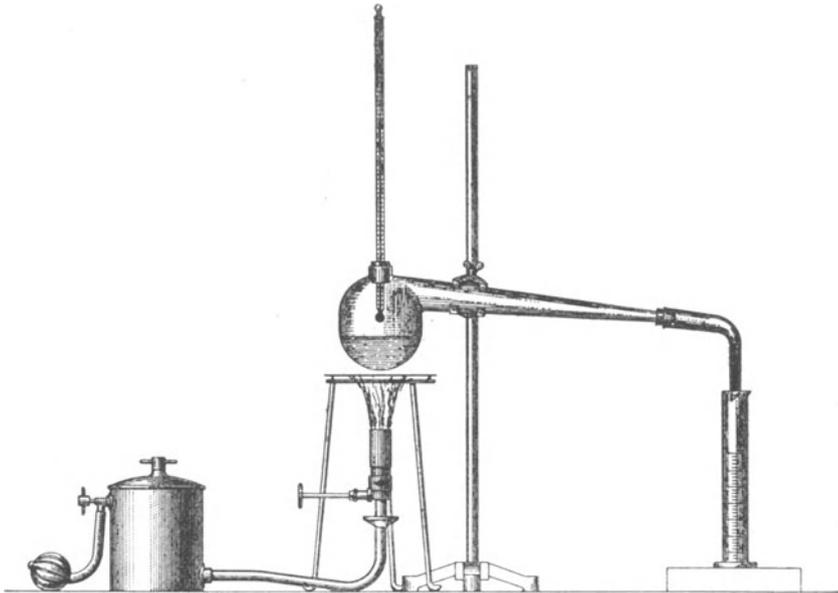


Fig. 14. Destillationsapparat.

Zur Bestimmung des spez. Gewichts dient eine etwa 15 cm lange gläserne Spindel, in Tausendstel geteilt und mit einem ganze Grade anzeigenden Thermometer versehen. Das Öl wird auf etwa  $20^{\circ}$  angewärmt in den Zylinder gefüllt; die Ablesung erfolgt, wenn das Thermometer in der Spindel genau  $15^{\circ}$  anzeigt.

Zur Ausführung der Destillationsprobe werden tubulierte, gläserne Retorten von etwa 300 ccm Inhalt verwendet, welche an einem Stativ befestigt und mit einem, in ganze Grade geteilten, von 0 bis  $360^{\circ}$  anzeigenden Thermometer sowie einem stumpfwinklig gebogenen Vorstoß versehen sind (Fig. 14). Das Thermometer wird vermittels Korkstopfens so in dem Tubulus der Retorte befestigt, daß sich sein Quecksilbergefaß 2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel befindet.

Die Beheizung der Retorte geschieht auf einem Drahtnetz mit Hilfe eines Bunsenbrenners oder, falls kein Leuchtgas zur Verfügung steht, mit einem Barthelbrenner, und zwar mit der Maßgabe, daß in der Minute etwa 120 Tropfen übergehen, welche in einem graduierten Zylinder von 100 ccm Inhalt aufgefangen und unmittelbar als Volumprocente abgelesen werden. Die Retorte wird mit 100 ccm Öl beschickt in der Weise, daß 102 ccm abgemessen und durch einen kleinen Trichter eingefüllt werden. Erfahrungsgemäß bleiben die überschüssigen 2 ccm an den Wandungen des Meßzylinders und des Trichters hängen.

Die Ablesung erfolgt jedesmal bei erreichter Beobachtungstemperatur, ohne die Destillation zu unterbrechen; ist die Temperatur von 235° erreicht, so entfernt man für kurze Zeit den Brenner, ersetzt das Thermometer durch einen guten Korkstopfen und destilliert weiter, bis 85 bis 90% des Öls in den vorgelegten Zylinder übergegangen sind. Diese werden zur

Bestimmung der sauren Öle verwendet, welche folgendermaßen ausgeführt wird: Von einer vorrätig gehaltenen Lösung von Ätznatron vom spez. Gewicht 1,15, welche, um die Trennung des Öls von der Lauge zu erleichtern, mit Kochsalz gesättigt ist, gibt man in einen graduierten Schüttelzylinder von 250 ccm Inhalt 100 ccm und schichtet darüber den Inhalt der Vorlage von der Destillation, die man noch mit 25 ccm reinem Benzol nachspült. Nach gutem Umschütteln des Zylinders überläßt man ihn etwa 1 Stunde der Ruhe und liest die Zunahme der unteren (Lauge-)Schicht unmittelbar als Volumprocente saurer Öle ab. Ein irgendwie erheblicher Wassergehalt des Öles muß natürlich bei dieser Bestimmung berücksichtigt werden.

Zur Prüfung auf feste Stoffe wird das Öl in einer Porzellanschale auf 45 bis 50° erwärmt, und, sobald die Temperatur auf 40° gesunken ist, werden 20 ccm Öl in einem Reagensglas mit dem gleichen Volum reinen Krystallbenzols durchgeschüttelt. Die Lösung darf keine merkliche Trübung und auf Filtrierpapier keinen deutlichen schwarzen Flecken (Corona) hinterlassen. Der gleichen Bedingung muß auch das unvermischte Öl bei 40° C genügen.

Zur Bestimmung der Klarflüssigkeit (Klarpunktsbestimmung) wird das Öl in einer Porzellanschale unter Umrühren so hoch erwärmt bis die krystallinen Bestandteile vollständig gelöst sind. Dann wird unter Rühren mit dem Thermometer abkühlen gelassen, bis sich auf dem Öl eine Krystallhaut zu zeigen beginnt. Die Temperatur, bei der dieses eintritt, gilt als Klarpunkt.

#### Heizöl (vgl. Bd. I, S. 443).

Heizöle für Feuerungszwecke sollen ein spez. Gewicht von 1,02 bis 1,11 bei 15° und einen Flammpunkt von mindestens 65° besitzen. Das Öl darf nicht mehr als 1% Wasser enthalten und muß bei +15° satzfrei sein. Feste Ausscheidungen, wie Naphthalin usw., müssen durch Anwärmen leicht in Lösung gebracht werden können. Der untere Heizwert muß mindestens 8500 WE betragen.

Als sog. gestrecktes Heizöl kommt ein durch Zusatz von Pech gestrecktes Teeröl in den Handel, welches sich aus 80% Teeröl und 20% Pech zusammensetzt. Dieses Erzeugnis soll einen Flammpunkt von mindestens 75° aufweisen und bei 20° eine Viscosität von höchstens 8° E. besitzen; es muß schon bei +8° satzfrei sein und darf nicht mehr als 4% freien Kohlenstoff enthalten. Heizwert mindestens 8500 WE.

Für die Untersuchung der Heizöle dienen folgende Vorschriften:

**Spez. Gewicht.** Das spez. Gewicht wird mit der Mohrschen Wage oder mit dem Aräometer bestimmt und soll für 15° angegeben werden. Die Umrechnung des bei anderer Temperatur gefundenen spez. Gewichts erfolgt durch Ab- bzw. Zuzählen von 0,0008 für jeden Grad unter oder über der Temperatur von 15°. Satzhaltige Öle sind vor der Bestimmung durch Erwärmen zu verflüssigen.

**Siedeanalyse.** Die Destillation wird in einem kugelförmigen Siedegefäß von etwa 66 mm Durchmesser und 150 ccm Inhalt vorgenommen, welches aus 0,6 bis 0,7 mm starkem Kupferblech gefertigt ist und zur Aufnahme des Siederohres einen Stutzen von 25 mm Länge, 20 mm unterer und 22 mm oberer Weite besitzt. Das mittels Kork darin befestigte gläserne Siederohr von 14 mm l. W. und 150 mm Länge ist in der Mitte zur Kugel erweitert. Ein Ansatzrohr von 8 mm l. W. ist 10 mm über der Kugel fast rechtwinklig angeschmolzen. Das Quecksilbergefäß des im Siederohr untergebrachten Thermometers, das aus möglichst dünnwandigem Glas bestehen und nicht mehr als den halben Durchmesser des Siederohres haben soll, muß sich in der Mitte der Kugel befinden. Die Blase steht mittels einer Asbestplatte mit kreisförmigem Ausschnitt von 50 mm Durchmesser auf einem Ofen, dessen Mantel 10 mm vom oberen Rande mit 4 runden Öffnungen zum Austritt der Verbrennungsgase versehen ist. Es wird durch einen einfachen Bunsenbrenner von 7 mm Öffnung mit blaubrennender Flamme erhitzt. Als Kühlrohr dient ein Glasrohr von 20 mm lichter Weite und 800 mm Länge, das so geneigt ist, daß sich der Ausfluß 100 mm tiefer als der Eingang befindet. Zur Destillation gelangen 100 ccm der Probe, die in einem Meßzylinder abgemessen und möglichst bis zum letzten Tropfen eingefüllt werden. Der zum Einfüllen benutzte Zylinder dient auch als Vorlage. Die Destillation ist so zu leiten, daß in der Sekunde etwa 2 Tropfen übergehen. Das Ablesen erfolgt bei den vorgeschriebenen Temperaturgraden ohne Unterbrechung der Destillation. Bei schwersiedenden Ölen bedient man sich für die Siedeanalyse zweckmäßig einer Kupferblase von 220 ccm Inhalt mit ringsherum angeschweißtem kupfernen Rand. Man bedarf dann keiner Asbestplatte, sondern stellt das Kölbchen unmittelbar auf den Ofen.

**Flammpunkt.** Die Bestimmung geschieht im Apparat nach Pensky - Martens (vgl. S. 480).

**Wassergehalt.** 100 ccm Heizöl werden unter Zusatz von 50 ccm Xylol aus einer kleinen Metallblase bis 180° destilliert, das Destillat wird in einem graduierten Zylinder aufgefangen. Der Wassergehalt wird unmittelbar in Gewichtsprozenten abgelesen.

**Satzfreiheit.** Der Klarpunkt des Öles wird in gleicher Weise wie beim Imprägnieröl beschrieben bestimmt. Den Satzgehalt des Öles stellt man fest, indem man 100 ccm Öl unter Umrühren auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden aller Ausscheidungen anwärmt und hierauf auf die vorgeschriebene Temperatur abkühlt. Bei dieser Temperatur wird sodann die Probe unter öfterem Umrühren  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen, worauf die entstandenen Ausscheidungen möglichst rasch vom Öl durch Abnutschen getrennt und durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller von 150 mm Durchmesser trocken gepreßt werden.

Will man auch den Naphthalin Gehalt des Öles bestimmen, so fängt man bei der nach Art der Siedeanalyse vorgenommenen Destillation von 100 ccm des Öles die von 180 bis 250° übergegangene Fraktion gesondert auf, und stellt nach dem Erkalten  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in Eiswasser. Das ausgeschiedene Naphthalin wird mit der Saugpumpe schnell vom Öl getrennt und durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller von 150 mm Durchmesser vom Rest des Öles befreit. Nach 2 Stunden wird das Naphthalin mit einem Spatel abgenommen und gewogen.

**Heizwert** (vgl. Bd. I, S. 428). Die Bestimmung geschieht in der kalorimetrischen Bombe nach Berthelot-Mahler. Es wird der untere Heizwert angegeben.

**Kohlenstoffgehalt** Die Bestimmung des Gehalts an freiem Kohlenstoff im mit Pech gestreckten Heizöl geschieht in folgender Weise: 5 g des Öles werden in 10 ccm heißen Xylols gelöst; die Lösung wird durch ein gewogenes Filter gegossen. Nach dem erschöpfenden Auswaschen wird das Filter getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme darf nicht mehr als 0,2 g betragen, entsprechend einem Kohlenstoffgehalt des Öles von nicht über 4%.

**Pechgehalt.** Im gestreckten Heizöl wird der Pechgehalt so festgestellt, daß 100 ccm des Öles aus einer Glasretorte von 250 ccm Inhalt bis auf etwa 360° abdestilliert werden. Das Quecksilber des Thermometers soll sich im Dampf befinden. Es sollen hierbei mindestens 65 ccm und höchstens 75 ccm Destillat entstehen, während das in der Retorte zurückbleibende Pech einen Schmelzpunkt von 30 bis 75° nach Kraemer-Sarnow haben muß.

#### **Treiböl** (vgl. Bd. I, S. 463).

Für Teeröl, welches als Treiböl (Dieselmotorenöl) dienen soll, gelten im deutschen Handel folgende Bedingungen:

1. Das Teeröl darf nicht mehr als 0,3% feste, in Xylol unlösliche Bestandteile enthalten.

25 g des Öles werden mit 25 ccm Xylol kräftig durchgeschüttelt, auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gegeben und mit heißem Xylol gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen ergibt die Gewichtszunahme des Filters den Gehalt an in Xylol unlöslichen Bestandteilen.

2. Der Aschegehalt darf 0,05% nicht übersteigen.

10 bis 15 g des Öles werden in einem vorher geglühten und gewogenen Porzellantiegel vorsichtig erhitzt, bis beim Nähern einer Zündflamme

die Oberfläche des Öles weiterbrennt. Das Erhitzen wird dann so lange mit kleiner Flamme fortgesetzt, bis alle flüchtigen Teile verbrannt sind. Der kohlige Rückstand wird zuletzt mit starker Flamme bei teilweise bedecktem Tiegel bis zur vollständigen Veraschung geglüht und dann gewogen.

3. Der Wassergehalt darf nicht mehr als 1% betragen.

4. Der Verkokungsrückstand darf sich höchstens auf 3,5% belaufen (Methode von Brookmann-Muck, Bd. I, S. 422 und 458).

Man erhitzt 1 g des Öls in einem Platintiegel von guter Oberflächenbeschaffenheit und 22 mm Bodendurchmesser und 35 mm Höhe mit übergreifendem, gut passenden, in der Mitte mit einem 2 mm weiten Loch versehenen Deckel in der 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenbrenners, wobei der Boden des Tiegels sich 6 cm über der Mündung der Brennröhre befindet. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn sich über der Öffnung des Tiegeldeckels beim Annähern einer zweiten Flamme kein Flämmchen mehr zeigt, was schon nach wenigen Minuten der Fall sein wird. Der Verkokungsrückstand wird nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen.

5. Bei der Siedeanalyse müssen bis 350° mindestens 75% Öl überdestillieren.

6. Der Flammpunkt darf nicht unter 65° liegen.

8. Es wird für das Öl eine Satzfreiheit bei +15° verlangt.

Von einer Anzahl Großdestillationen wird auch eine besondere Qualität Dieselmotorenöl in den Handel gebracht, welche folgende Bedingungen erfüllt: Das Öl enthält nicht mehr als 0,2% xylo-lunlösliche Bestandteile, und der Verkokungsrückstand beträgt höchstens 3,0%. Das Öl ist bei +8° satzfrei, und bei der Siedeanalyse gehen bis 300° mindestens 60 Volum-Proz. über.

#### Naphthalin- und Benzolwaschöl.

Zur Reinigung des Leuchtgases von mitgeführtem Naphthalin, sowie zur Gewinnung des Benzols aus den von Teer und Ammoniak befreiten Koksofengasen werden große Mengen von Schweröl verbraucht. Das von Bueb in die Gasindustrie eingeführte Naphthalinwaschöl wird aus den höchstsiedenden Ölen des Steinkohlenteers, dem Anthracenöl, hergestellt, dem durch wiederholte Destillation die Hauptmenge der bis 270° übergehenden Anteile entzogen wurde. Es kommt als sog. Röpertöl in zwei Qualitäten in den Handel, und zwar als reines Öl und mit einem Zusatz von 4% Benzol.

Die Untersuchung des Waschöls geschieht wie folgt:

a) Naphthalinwaschöl ohne Benzol. In einer Kochflasche von 300 ccm Inhalt mit angeschmolzenem Zweikugelaufsatz, sog. Röpertkolben, nebst Thermometer und Liebigschem Kühler von 300 mm Mantellänge werden 100 ccm des zu untersuchenden Öles derart destilliert, daß in der Sekunde etwa 1 Tropfen übergeht. Die Destillation muß vom Anfang bis 270° ohne Unterbrechung durchgeführt werden. Bei 200° ist die Vorlage zu wechseln. Die Fraktion bis 200° soll nicht mehr als 2 Vol.-Proz., die zwischen 200 und 270° übergehende Frak-

tion höchstens 8 Vol.-Proz. betragen. Beide Fraktionen gemischt dürfen bei einstündiger Abkühlung auf 0° kein festes Naphthalin ausscheiden.

b) Naphthalinwaschöl mit 4% Benzol. Bei der Untersuchung wird zur gleichzeitigen quantitativen Bestimmung des Benzolgehalts das Destillat in drei Fraktionen aufgefangen. Mit der ersten Fraktion bis 120° geht das Benzol über. Das Naphthalinwaschöl enthält 4% Benzol, wenn bei vorsichtiger, langsamer Destillation vom Anfang bis 120° mindestens 3,4 Vol.-Proz. übergangen. Nach Abnahme der ersten Fraktion wird wie unter a) verfahren.

Benzolwaschöl ist in verschiedenen Qualitäten im Handel. Für das sog. 80 proz. Waschöl wird verlangt, daß bei der Siedeanalyse bis 200° höchstens 10% und bis 300° mindestens 80% übergehen. Der Wassergehalt darf nicht mehr als 1% betragen und bei der Destillation dürfen sich nach der oben unter Heizöl angegebenen Methode nicht mehr als 10% Naphthalin nachweisen lassen. Eine wertvollere Qualität stellt das 90 proz. Waschöl vor, von dem bei der Siedeanalyse bis 300° mindestens 90% übergehen. Eine dritte Qualität, die unter dem Namen Solvayöl gehandelt wird, geht fast vollständig in den Grenzen 200 bis 300° (bis 210° höchstens 1%, bis 300° mindestens 90%) über und ist bei 0° satzfrei.

#### Carbolineum.

Unter dieser Bezeichnung kommt ein Anstrichöl zum Schutze des Holzes gegen Fäulnis und auch als Baumschutzmittel in den Handel, das aus schwerem Steinkohlenteeröl, sog. „Grünöl“ (filtriertes Anthracenöl), besteht, dem zuweilen in geringer Menge noch andere Holz-konservierungsmittel, wie Chlorzink oder Harze, zugesetzt sind. Es ist von grünlichbrauner bis dunkelbrauner Farbe, mitunter auch durch öllösliche Anilinfarbstoffe anders gefärbt. Ein nach Avenarius durch Vorlaufabnahme und geeignete Behandlung besonders zubereitetes Öl führt auch den Namen „Avenarin“.

Hodurek (Österr. Chem.-Ztg. 1904, 366) verlangt für Carbolineum ein spez. Gewicht von nicht unter 1,12, einen nicht unter 230° liegenden Siedebeginn, möglichst hohe Viscosität, einen Entflammungspunkt über 120°, rotbraune Farbe und Fehlen fester Ausscheidungen.

Das Carbolineum findet häufig Nachahmung durch Mineralöle, ja selbst Ölter- und Wassergasteer, denen aber bei weitem nicht die konservierende Kraft des Anthracenöls eigen ist. Nach Holde (Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, V. Aufl. 1918, 470) sind die als „Carbolineum“ bezeichneten Imprägnierungsöle schwere Steinkohlenteeröle von folgenden Eigenschaften:

Spez. Gewicht . . . . .	1,11 bis 1,12
Viscosität bei 20° . . . . .	8 bis 14
Flammpunkt (Pensky) . . . . .	über 100°
Siedebeginn . . . . .	über 200°
Aschegehalt . . . . .	0,07 bis 0,08%

Die im Handel vorkommenden Carbolineumsorten zeigen folgendes Verhalten:

	Corbolineum Avenarius	Handels Carbolineum
Spez. Gewicht bei 15° . . . . .	1,128	1,075 bis 1,130
Siedebeginn . . . . .	über 200°	200 bis 270°
Destillat bis 200° . . . . .	0%	Spuren
Destillat 200 bis 230° . . . . .	0%	4 bis 5%
Destillat 230 bis 270° . . . . .	10%	2 bis 15%
Rückstand . . . . .	Öl	Öl

Auf eine vergleichende Untersuchung verschiedener Carbolineumsorten des Handels durch Filsinger (Chem.-Ztg. 15, 544; 1891) wird verwiesen.

Die Untersuchung erstreckt sich auf die Ermittlung des spez. Gewichtes, die mit dem Aräometer oder genauer mit der Westphalschen Wage ausgeführt wird; auf die Bestimmung fester Ausscheidungen bei gewöhnlicher Temperatur; auf die Siedeanalyse, bei der zugleich ein etwaiger Wassergehalt, sowie die Natur des Destillationsrückstandes (ob ölig, krystallinisch oder pechartig) festgestellt wird; auf die Bestimmung der Viscosität nach Engler (s. S. 455) und des Entflammungspunktes nach Pensky (s. S. 480) und endlich die Ermittlung des Aschegehaltes, sowie die Untersuchung der Asche.

Von Wichtigkeit ist häufig auch der Nachweis von Verfälschungen durch Kohlenwasserstoffe der Fettreihe (in erster Linie Wassergasteer), welchen man nach Valenta und Graefe (siehe S. 240) durch Ausschütteln mit Dimethylsulfat leicht erbringen kann.

Nördlinger (Pharmaz. Ztg. 1907, 1097) prüft Carbolineum und ähnliche Öle, indem er sie durch Stückchen von Löschpapier aufsaugen läßt, den Gewichtsverlust durch Verflüchtigung der leichteren Öle bestimmt und den Rückstand mit Äther auszieht. Gute Öle sollen dabei möglichst geringen Verlust zeigen und nach der Extraktion und Verdunstung des Lösungsmittels ihre ölige Beschaffenheit beibehalten haben.

### VIII. Teerfettöl.

Die höchstsiedenden Anteile des Steinkohlenteers stellen die Ausgangsprodukte vor für die Gewinnung der Teerfettöle, die als einheimische Ersatzstoffe für Mineralschmieröle eine umfangreiche Verwendung in der Schmiermitteltechnik gewonnen haben. Bruhn (Stahl und Eisen 39, 402, 469; 1919) gab eine umfassende Zusammenstellung der Eigenschaften und der Verwendungsgebiete des Teerfettöls, aus der alles Wissenswerte entnommen werden kann. Auch die besonderen Untersuchungsmethoden, die hier in Betracht kommen, werden an anderer Stelle dieses Werkes (siehe Abschnitte: Schmieröle und Fette) eingehend geschildert.

Die Teerfettöle sind mehr oder weniger dickflüssige, grüne bis braune Öle von eigenartigem Geruch. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur klar und satzfrei, neigen jedoch wie alle Teeröle bei starker Abkühlung zum Abscheiden eines krystallinischen Satzes und dürfen daher nicht zu kalt gelagert werden. Es ist eine Reihe verschiedener Sorten im Handel, die sich vor allem durch ihre Viscosität und ihren Flammpunkt voneinander unterscheiden. Als Beispiele seien genannt:

Ölsorte	Viscosität	Flammpunkt
Teerfettöl, normalviscos.	etwa 2° E	etwa 110° nach Pensky - Martens
Teerfettöl, mittelviscos.	„ 3° E	„ 120° „ „
Teerfettöl, hochviscos.	„ 4° E	„ 130° „ „

Von Teerfettöl wird verlangt, daß es mit Mineralöl vollkommen mischbar sei, ohne Ausscheidung teeriger oder asphaltartiger Massen. Die Prüfung auf glatte Löslichkeit im Mineralöl geschieht in folgender Weise: 10 ccm Teerfettöl werden in einem kleinen Schüttelzylinder mit 5 ccm klarem Mineralöl gemischt und kräftig geschüttelt. Wenige Tropfen der Mischung, auf ein Uhrglas gegossen, dürfen auch nach längerem Stehen keine mit unbewaffnetem Auge sichtbaren oder teerigen Ausscheidungen zeigen. Das zur Untersuchung verwendete Mineralöl soll ein klares, dünnes Mineralöl mit einem spez. Gewicht von etwa 0,920 bei 15° sein.

Die Bestimmung des Stockpunktes hat nach dem von Hofmeister beschriebenen einfachen Reagensglasverfahren (Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, V. Aufl., 1918, 52) zu geschehen: Das in einem mit Thermometer versehenen, zu etwa  $\frac{1}{3}$  gefüllten Reagensglase von 15 mm lichter Weite befindliche Öl wird in einer Kältemischung bis zur völligen Erstarrung abgekühlt. Durch vorsichtiges Herausnehmen aus der Kältemischung und langsames Erwärmenlassen durch die Außenluft unter geringem Neigen des Reagensglases läßt sich feststellen, bei welcher Temperatur das Öl zu fließen beginnt.

### IX. Präparierter Teer.

Durch entsprechend weit getriebenes Abdestillieren von Teer oder durch Vermischen („Wiederbeleben“) von Pech mit Teerölen verschiedener Qualität werden in den Teerdestillationen große Mengen von destilliertem bzw. präpariertem Teer hergestellt, dessen Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften je nach dem Verwendungszweck, dem das Erzeugnis dienen soll, in weiten Grenzen schwanken. Die Festlegung der Eigenschaften ist im Einzelfalle Sache der Übereinkunft.

Die größten Mengen von präpariertem Teer nimmt die Dachpappenindustrie als sog. Dachlack zur Fabrikation von Dachpappe und zum Konservieren der Teerpappdächer auf. Dem Straßenbau dient ein destillierter Teer von besonderen Eigenschaften als Bindemittel (Innenteerung), sowie zur Oberflächenbefestigung und Staubverhütung (Oberflächenteerung). Die Elektrotechnik verwendet das Material in großem Maßstabe als Isoliermasse sowie als Bindemittel bei der Erzeugung von Elektroden und Lichtkohlen. Als Ersatz für natürlichen Asphalt und als isolierendes Anstrichmittel bedient sich die Asphalt- und Bauindustrie des präparierten Teers. Eine besondere Qualität gebraucht schließlich die Eisenindustrie unter dem Namen Stahlwerksteer zur Herstellung des basischen Konverterfutters.

Die Untersuchung des präparierten Teeres erstreckt sich auf die Bestimmung des spez. Gewichts des Wassergehalts, der Viscosität,

der Menge und Qualität der flüchtigen Bestandteile, des Verkokungsrückstandes und des Gehalts an sog. freiem Kohlenstoff.

Das spez. Gewicht wird mit dem Aräometer bestimmt und soll für 15° angegeben werden. Dickflüssige Teere müssen vorher entsprechend erwärmt werden. Die Umrechnung des bei anderer Temperatur gefundenen spez. Gewichtes auf 15° erfolgt durch Ab- bzw. Zuzählen von 0,0007 für jeden Grad unter oder über der Normaltemperatur von 15° (Weissgerber, Stahl u. Eisen **33**, 315; 1913).

Zur Bestimmung des Wassergehalts werden 100 g der zu untersuchenden Probe unter Zusatz von 50 ccm Xylol aus einer kleinen Metallblase bis 180° destilliert; das Destillat wird in einem graduierten Zylinder aufgefangen und der Wassergehalt unmittelbar in Gewichtsprozenten abgelesen.

Die Bestimmung der Viscosität kann mittels des Englerschen Viscosimeters ausgeführt werden. Zwar sollen nach Constam und Schlaepfer (a. a. O.) bei Rohteer mit größerem Gehalt an freiem Kohlenstoff die Ergebnisse bei 20° und selbst 35° nicht genau ausfallen; doch soll beim präparierten Teer dieser Mißstand kaum in Frage kommen. Weissgerber weist jedoch darauf hin, daß für eine derartige Anwendung des Apparates noch jede, auf ein geeignetes und umfangreiches Versuchsmaterial gestützte Grundlage fehlt, und daß es daher mindestens verfrüht wäre, jetzt schon das Viscosimeter zur Untersuchung zu empfehlen. Auch stehen die wechselseitigen Beziehungen zwischen Viscosität und Kohlenstoffgehalt, vielleicht auch zwischen Viscosität und Verkokungsrückstand noch nicht fest. Er hat Teere von verschiedener Herkunft und Beschaffenheit, aber gleichem spez. Gewicht im Viscosimeter untersucht und folgende Werte erhalten:

	Spez. Gewicht	Ausflußzeit für 250 ccm bei 90° C sek	Verkokungsrückstand %	Kohlenstoffgehalt %
Präparierter Teer aus Gas-teer . . . . .	1,225	313	29,9	17,76
Präparierter Teer aus Ko-kereiteer . . . . .	1,225	1308	17,7	1,17

Man sieht, daß in der Tat bei gleichen spez. Gewichten sehr erhebliche Unterschiede in der Viscosität bestehen können. Andererseits zeigen die großen Unterschiede, die der Verkokungsrückstand und der Kohlenstoffgehalt beider Teere aufweisen, daß auch diese Zahlen in einen bemerkenswerten Zusammenhang mit der Konsistenz der Teere zu bringen sind.

Lunge (Lunge - Köhler, Steinkohlenteer, V. Aufl., Bd. I, S. 534) hat einen sog. „Teerprüfer“ angegeben, der sich zur Bestimmung der Viscosität von präpariertem Teer eignet. Die Methode beruht auf der Beobachtung der Geschwindigkeit, mit der eine aräometerartige Spindel bei normaler Temperatur in den Teer einsinkt. Der Teerprüfer ist aus starkwandigem Glase in den aus der Zeichnung (Fig. 15) ersichtlichen Maßen hergestellt und besitzt ein Gewicht von ungefähr 39 g und am

engen Teil eine Skala, welche die spez. Gewichte von 1,050 bis 1,400 angibt. Man arbeitet mit diesem Instrument genau wie mit einem Aräometer, mit dem einzigen Unterschied, daß man es nicht bis zum Stillstand in den in einem Zylinder befindlichen Teer einsinken läßt, sondern nur bis zu einem gewissen Punkt, der genügend weit unter dem spez. Gewicht des Teers liegt; für den vorliegenden Fall ist als praktisch der Punkt 1,250 gewählt worden. Die Bestimmungen werden bei bestimmter Temperatur (15° C) ausgeführt, welche mit einem bis auf mindestens halbe Grade mit dem Normalthermometer übereinstimmenden Thermometer gemessen wird. Erforderlichenfalls wird die Normaltemperatur durch Einstellen des Zylinders in Wasser hergestellt.

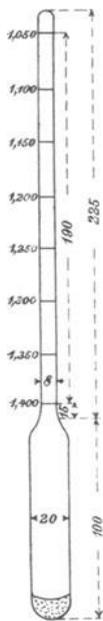


Fig. 15.  
Teerprüfer  
von  
Lunge.

Vor dem Einsenken des Instruments muß der Teer durch Auf- und Abfahren mit einem Drehtrührer gut gemischt werden. Den Teerprüfer befestigt man zweckmäßig an einem Stativ mit einer Federklammer über dem Zylinder. Bevor man die Bestimmung ausführt, taucht man ihn genau bis zur Marke 1,250 in den Teer ein, zieht ihn wieder heraus und läßt ihn, in der Klammer schwebend, 3 Minuten lang abtropfen. Es ist nämlich ein Unterschied von einigen Sekunden zwischen der Einsinkzeit eines gereinigten und der eines mit Teer benetzten Teerprüfers, und da man jedenfalls mehrere Beobachtungen hintereinander machen muß, so ist es viel einfacher, diese mit dem mit Teer benetzten Instrument anzustellen, als es jedesmal frisch zu reinigen.

Nun nimmt man eine Uhr mit Sekundenzeiger in die eine, den Teerprüfer in die andere Hand, hält ihn so, daß sein unteres Ende die Oberfläche des Teers eben berührt, und läßt in dem Augenblicke los, wo eine ganze Minute anfängt. Das Einsinken findet sehr rasch statt, bis der verengte Teil des Rohres erreicht ist. Wenn das Instrument sich schief stellt und an die Wand des Zylinders anstößt, bringt man es durch sanften Seitenschub ohne jeden Druck nach unten in senkrechte Lage, was keinen merklichen Fehler verursacht. Im Augenblick, wo der Punkt 1,250 erreicht ist, liest man die Sekundenzahl ab, hebt sofort das Instrument heraus und läßt es 2 bis 3 Minuten abtropfen, ehe man eine neue Beobachtung ausführt. Man sollte jedesmal 3 bis 4 oder noch mehr Beobachtungen machen, die auf 2 bis 3 Minuten übereinstimmen müssen.

Der Apparat wurde später abgeändert von der Dr. Paul Meyer A.-G. (D. R. P. Anm. 244 098) und von Hutchinson (Engl. Pat. 22 042; 1911); nach Weissgerber liegen jedoch Erfahrungen über diese abgeänderten Apparate in der deutschen Praxis nicht vor.

In der amerikanischen Asphaltindustrie bedient man sich zur Prüfung des Verhaltens teerartiger Stoffe bei verschiedenen Temperaturen der Beobachtung der Geschwindigkeit, mit der Senkkörper von bestimmten Abmessungen und verschiedener Belastung in die Materialien

eindringen. Derartige Apparate, „Penetrometer“ genannt, sind von Richardson, Dow und Abraham konstruiert worden. Sie sind in Köhler und Graefe, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte, 2. Aufl., S. 393f., beschrieben und abgebildet.

Die Bestimmung des Gehalts an freiem Kohlenstoff geschieht nach der unter Rohteer beschriebenen Anilin-Pyridinmethode; der Verkokungsrückstand wird nach der Methode von Brookmann-Muck (siehe „Treiböl“ S. 285 und Bd. I, S. 422 und 458) bestimmt.

Zur Feststellung des Pechgehalts und der Qualität der flüchtigen Bestandteile verfährt man zweckmäßig nach Weissgerber (a. a. O.) wie folgt:

In einer gußeisernen, 2 l fassenden Blase, wird 1 kg des zu untersuchenden Teeres mit gläsernem T-Stück und eingesetztem Thermometer unter gewöhnlichem Druck der Destillation unterworfen, wobei die einzelnen Destillate in ausgewogenen Glasflaschen aufgefangen werden. Man nimmt ab:

- bis 200° C leichte Öle,
- „ 250° C naphthalinhaltige Öle,
- „ 340° C schwere Öle.

Der verbleibende Rückstand, dessen Menge sich am einfachsten aus dem Unterschiede der Gewichte der Destillate und der Füllung ergibt, ist in den meisten Fällen ein mittelweiches Pech von einem zwischen 60 und 70° liegenden Erweichungspunkt. Man ermittelt seinen Erweichungspunkt und ist, falls dieser über 70 oder unter 60° liegt, gezwungen, die Destillation zu wiederholen, indem man im ersten Fall die Endtemperatur entsprechend unter 340°, im letzten Fall die Endtemperatur entsprechend über 340° wählt. Auf keinen Fall dürfen bei Beendigung der Destillation schon Zersetzungsdämpfe, die immer ein Zeichen für eintretende Verkokung sein würden, auftreten.

Die bei der Destillation erhaltenen Fraktionen II und III können auf ihren Gehalt an Naphthalin und Anthracen untersucht werden. Sie werden unter Umrühren  $\frac{1}{2}$  Stunde in Eiswasser abgekühlt; hierauf trennt man möglichst schnell die abgeschiedenen Krystalle von dem Öl durch Abnutschen und trocknet sie durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller vollends. Ihr Gewicht ergibt annähernd den Gehalt des Teeres an diesen Bestandteilen in technisch reinem Zustand.

Den Erweichungspunkt des hinterbliebenen Pechs ermittelt man nach dem allgemein üblichen Verfahren von Kraemer und Sarnow (siehe S. 294).

Teerfirnis. Unter den verschiedensten Namen, wie Schwarzlack, Eisenlack, Black varnish usw., stellen die Teerdestillationen einen schwarzen Firnis her, der in großem Umfange als rostschützendes Mittel zum Lackieren von Eisenteilen, Eisenkonstruktionen usw. dient; namentlich auch die Schiffbauindustrie bedient sich dieses wohlfeilen Anstrichmittels in steigendem Maße. Die Herstellungsart des Teerfirnis ist der des präparierten Teers ähnlich; nur bedient man sich hier, um eine genügende Trockenfähigkeit zu erzielen, leichtflüchtiger Teerdestillate zum Auflösen des Pechs.

Die Untersuchung des Teerfirnis beschränkt sich zumeist auf die praktische Prüfung, welche in folgender Weise ausgeführt wird:

Man streicht den Firnis auf Weißblech in dünner Schicht auf und beobachtet die Trockengeschwindigkeit und den Glanz der Oberfläche der Lackierung. Ein guter Teerfirnis soll in  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden trocknen und eine spiegelblanke Lackierung ergeben.

### X. Pech.

Das Steinkohlenteerpech wird in sehr verschiedenen Qualitäten hergestellt. Weichpech erweicht bei 30 bis 50°, mittelhartes Pech (Brikettpech) bei 60 bis 75° und Hartpech bei 75 bis 85°. Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Sorten sind entsprechend wechselnde.

Den größten Bedarf hat die Brikettindustrie, die sich des Peches als Bindemittel bedient; erhebliche Mengen werden zur Herstellung von präpariertem Teer verwendet und auch die Asphaltindustrie weist einen sehr bedeutenden Verbrauch auf.

Mit Rücksicht auf die verschiedenartigen Verwendungszwecke erstreckt sich die Untersuchung des Peches auf die Bestimmung des spez. Gewichtes, des freien Kohlenstoffs, des Aschegehaltes, des Erweichungspunktes und des Verkokungsrückstandes. Ferner wird es häufig vorkommen, daß man das Steinkohlenteerpech als solches zu kennzeichnen oder den Nachweis seiner Anwesenheit in anderen Pechen oder natürlichen Asphalten zu erbringen hat. Wir geben im Nachfolgenden einige hierfür vorgeschlagene Methoden und werden diejenigen besonders berücksichtigen, deren Gebrauch handelsüblich ist.

Die Brikettindustrie verlangt die Einhaltung besonderer Vorschriften für die Qualität des von ihr verwendeten Peches:

1. Der Aschegehalt soll nicht über 0,5% betragen.
2. Der Erweichungspunkt nach Kraemer und Sarnow soll zwischen 60 und 75° liegen.
3. In Anilin- und Pyridinbasen sollen bei Gasteerpech höchstens 30% und bei Kokereiteerpech höchstens 25% unlöslich sein.
4. Der Verkokungsrückstand soll höchstens 45% betragen.

Für die Bestimmung des spez. Gewichtes gelten die üblichen Methoden, welche für feste Körper angewendet werden. Man kann z. B. ein Pechklümpchen in Luft und Wasser wägen oder auch die Schwimmethode in Natronlauge anwenden. Zu bemerken ist, daß manche Pechsorten (besonders Hartpech) häufig porös sind und Luft Räume im Innern zeigen; sie müssen daher im gepulverten Zustand untersucht werden. Die ungefähren spez. Gewichte sind die folgenden:

Weichpech . . . . .	1,250 bis 1,265
Mittelhartes Pech . . . . .	1,265 „ 1,285
Hartpech . . . . .	1,285 „ 1,330

Den Gehalt an freiem Kohlenstoff bzw. an in Anilin-Pyridin unlöslichen Bestandteilen findet man nach den bei der Untersuchung des Teers (S. 196) beschriebenen Methoden.

Nach Hodurek (Mitteilungen des Instituts für Kohlenvergasung, Wien, 1, 9, 19, 28; 1919) kann man den sog. freien Kohlenstoff im Pech

in ähnlicher Weise, wie bei der auf S. 197 beschriebenen Untersuchung des Teeres bestimmen. Der Gehalt an C I + C II wird durch Behandeln von 1 g Pech mit einer Mischung von 3 g Anthracenöl und 200 ccm Benzol, Abfiltrieren und Wägen des Niederschlages bestimmt. C II wird ermittelt durch Lösen von 50 g Pech in 150 g Anthracenöl und Fällen von 4 g des Filtrats, entsprechend 1 g Pech und 3 g Anthracenöl, mit 200 ccm Benzol. Die Differenz von C II und C I + C II ergibt den Gehalt an C I, also den wirklich vorhandenen „freien“ Kohlenstoff.

Zur Bestimmung des Aschegehaltes verascht man 1 g der Durchschnittsprobe im gewogenen Platintiegel, zuletzt unter Zuhilfenahme eines Gebläses und bringt die Asche nach dem Abkühlen im Exsiccator zur Wägung.

Die Verkokungsprobe (Muck, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preußischen Staat, 37, und Constam und Rougeot, Zeitschr. f. angew. Chemie 17, 845; 1904) wird in folgender Weise ausgeführt: Man erhitzt 1 g des feingepulverten Pechs in einem Platintiegel von guter Oberflächenbeschaffenheit und 22 mm Bodendurchmesser und 35 mm Höhe mit übergreifendem, gut passenden, in der Mitte mit einem 2 mm weiten Loch versehenen Deckel in der 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenbrenners, wobei der Boden des Tiegels sich 6 cm über der Mündung der Brennerröhre befindet. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn sich über der Öffnung des Tiegeldeckels beim Annähern einer zweiten Flamme kein Flämmchen mehr zeigt, was schon nach wenigen Minuten der Fall sein wird. Der Verkokungsrückstand wird nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen und auf seine Beschaffenheit geprüft.

In Amerika (S. R. Church, Journ. Ind. and Eng. Chem. 3, 227; 1911) wird der Verkokungsrückstand in ähnlicher Weise bestimmt. Der Gewichtsverlust des Pechs bei der Verkokung wird als „flüchtige, brennbare Substanz“, der Verkokungsrückstand abzüglich der Asche als „Koke“ bezeichnet.

Für die Bestimmung des Erweichungs- bzw. Schmelzpunktes des Pechs sind eine große Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden. Eine Zusammenstellung und Beschreibung aller dieser Methoden findet sich in Lunge - Köhler, Industrie des Steinkohlenteers 5. Aufl. 1, 555f., sowie in Köhler und Graefe, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte 2. Aufl., Braunschweig, 1913, 383 f.

In amerikanischen Fabriken ist folgende Methode üblich: Man stellt in einer besonderen kupfernen Springform ein würfelförmiges Probestück des zu untersuchenden Pechs von  $\frac{1}{2}$  Zoll Kantlänge durch Gießen in die mit Vaseline schwach eingefettete Form her, versieht den Pechwürfel mit einem Loch und hängt ihn an einem Kupferdraht in gleicher Höhe mit der Thermometerkugel und einen Zoll über dem Boden eines Becherglases von 600 ccm Inhalt ein. Zur Füllung des Becherglases dient bei Weich- und Mittelhartpech Wasser (400 ccm), bei Hartpech Baumwollsamöl. Bei Pechen von 43 bis 77° Schmelzpunkt soll das Wasser anfangs 15,5° zeigen, bei niedriger schmelzenden

Pechen 4°. Das Pech soll 5 Minuten in dem Bade belassen werden, ehe Wärme zugeführt wird. Die Temperatursteigerung soll in der Minute 5° betragen (S. R. Church, Journ. Ind. and Eng. Chem. 1911, 230).

Nach Kraemer und Sarnow (Chem. Ind. 26, 55; 1903) sind die meisten zur Bestimmung des Schmelz- bzw. Erweichungspunktes empfohlenen Methoden unzuverlässig, weil sie zu sehr von der Person des Untersuchers abhängig sind, so daß Unterschiede von 5 bis 10° vorkommen können.

Zuverlässige Ergebnisse werden erzielt, wenn man sich des von den genannten Forschern ausgearbeiteten Verfahrens bedient, welches mit gewissen Abänderungen in deutschen Fabriken allgemein eingeführt und auch für den Handel maßgebend ist (vgl. M. Klinger, Chem. Ind. 37, 220; 1914).

In einem kleinen Blechgefäß mit ebenem Boden, das in einem Ölbad von ähnlicher Form hängt, schmilzt man bei ungefähr 150° so viel von dem zu untersuchenden Pech, daß die Höhe der geschmolzenen Menge im Blechgefäß 7 mm beträgt. In diese taucht man das eine Ende eines etwa 10 cm langen, an beiden Enden ebengeschliffenen offenen Glasröhrchens von 6 mm lichter Weite bis zum Boden ein, läßt es darin so lange stehen, bis das an dem kalten Röhrchen anfangs erstarrte Pech wieder geschmolzen ist, schließt beim Herausnehmen die obere Öffnung mit dem Finger und setzt das mit Pech gefüllte Ende des Röhrchens auf eine kalte Glasplatte.

Nach dem Erkalten entfernt man das an der äußeren Wand des Röhrchens haftende Pech und hat jetzt im Innern eine Pechschicht, deren Höhe 5 mm betragen muß. Auf diese gibt man 5 g Quecksilber aus einem dafür bestimmten Meßgefäß und hängt das so beschickte Proberohr in ein mit Wasser von 40° gefülltes Becherglas, das sich in einem zweiten weiteren mit Wasser der gleichen Temperatur gefüllten Becherglas befindet. In das innere Becherglas taucht man das Thermometer so ein, daß sein Quecksilbergefäß in gleicher Höhe mit der Pechschicht im Röhrchen liegt, und erhitzt mit mäßiger Flamme derart, daß die Temperatur in der Minute um 1° steigt. Die Temperatur, bei der das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, gilt als Erweichungspunkt des Pechs.

Der nach Fig. 16 ausgerüstete Apparat gestattet natürlich, nicht nur ein, sondern mehrere mit Pech beschickte Röhrchen gleichzeitig zu beobachten, so daß man mehrere Schmelzpunkte mit einem Male nehmen kann. Für Peche, deren Schmelzpunkt höher als 99° liegt, empfiehlt es sich, das äußere Becherglas mit weißem Paraffin oder Paraffinöl zu füllen, das innere mit gesättigter Kochsalz- oder Chlormagnesiumlösung.

Die gefundenen Schmelzpunkte werden ein wenig beeinflußt durch die Weite des Röhrchens, die Dicke der Pechschicht und die Höhe der Queck-

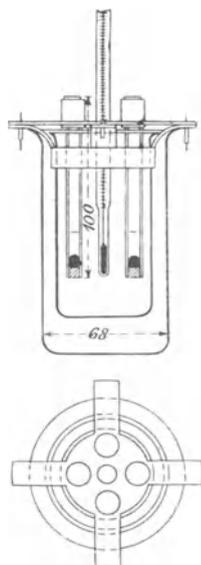


Fig. 16.

silbersäule. Nimmt man immer gleiche Mengen (5g) Quecksilber, so wird die etwaige größere Weite des Röhrchens durch die geringere Höhe der Quecksilberschicht ausgeglichen. Der Einfluß der Dicke der Pechschicht ist, wie sich gezeigt hat, innerhalb gewisser Grenzen nicht merkbar. Eine 5, 6 und 7 mm dicke Pechschicht gab z. B. 61,5, 60,5 und 61,5° Erweichungspunkt.

Eine Abänderung des Verfahrens von Kraemer und Sarnow gab Wendriner (Zeitschr. f. angew. Chemie 18, 622; 1905). Vgl. auch den Meinungs austausch zwischen Russig und Wendriner (Chem. Zeitschr. 4, 543; 1905), sowie Graefe (Chem.-Ztg. 30, 299; 1906).

Zur Bestimmung der Zähigkeit von Pechen werden namentlich in Amerika sog. Penetrometer angewendet, während für die Bestimmung der Duktilität besondere Apparate dienen; am verbreitetsten ist das Duktilometer von Dow und Smith (Köhler und Graefe, a. a. O., S. 399, 1913).

Einen gewissen Anhalt für die Zähigkeit des Pechs gibt auch die Bestimmung des sog. Brechpunktes, welche nach Church (Journ. Ind. and Eng. Chem. 3, 231; 1911) in folgender Weise ausgeführt wird: Ein kleines Pechstück wird auf einer Kupferplatte auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich eine Schicht von etwa  $\frac{1}{32}$  Zoll bildet. Man legt dann die Kupferplatte in eine flache Porzellanschale und übergießt sie mit warmem Wasser. Die Temperatur des Wassers soll etwa 10 bis 12° höher sein als der zu erwartende Brechpunkt. Man läßt die Temperatur um 1° je Minute sinken und prüft das Pech von Zeit zu Zeit durch Einführen einer flachen Messerklinge. Die Ränder der Pechschicht werden sich zunächst von der Kupferplatte abbiegen lassen, ohne zu brechen. Die Temperatur, bei der beim Einführen der Messerklinge zwischen Pechschicht und Kupferplatte ein Abbrechen des Pechs stattfindet, bezeichnet man als Brechpunkt.

Bender (Zeitschr. f. angew. Chemie 18, 954; 1905) hält es für richtiger, statt der unzuverlässigen Erweichungspunktsbestimmung für die Beurteilung des Brikettpechs die Verarbeitungsprobe heranzuziehen. Er mischt pulverisiertes Pech mit Seesand und formt daraus in einem sog. Diamantmörser, wie er zur Zerkleinerung von Hartgestein dient, durch drei bis vier gleichmäßige Schläge mit einem Hammer von etwa 1 kg Gewicht kleine Briketts, die er auf ihre Festigkeit prüft. Er hat zum gleichen Zweck (Chem.-Ztg. 23, Rep. S. 194; 1899) auch eine kleine Brikettpresse für Laboratoriumsgebrauch gebaut.

Einer Verdampfungsprobe kann man nach Church (a. a. O.) das Pech in der Weise aussetzen, daß man 10 g Pech in ein Schälchen einwägt und im Heizschrank 7 Stunden genau auf 160° erhitzt. Der bei dieser Behandlung eintretende Gewichtsverlust wird festgestellt.

Über die Ermittlung des Pechgehalts der Briketts siehe Lunge-Köhler, V. Aufl. I, 566.

Die Unterscheidung von Steinkohlenteerpechen verschiedener Herkunft (Gasteer-, Kokereiteer- oder Hochofenteerpech) gelingt leicht durch die Bestimmung des Gehalts an freiem Kohlenstoff

und Aschenbestandteilen. Gasteerpech (mit Ausnahme des Pechs aus Vertikalretortenteer, das sich dem Koksofenteer in dieser Beziehung gleich verhält) enthält selten unter 25 bis 30% freien Kohlenstoff, Koksofenteerpech in der Regel 5 bis 7, selten über 10 bis 12%. Nach Buchanan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 1098) hinterläßt Gas- oder Kokereiteerpech fast nie über 0,1% (bis 0,5%) Asche, Hochofenteerpech dagegen meist ziemlich hohe Prozentsätze (bestimmt 6,8 bis 11,1%). Wenn ein Steinkohlenteerpech unter 1% Aschengehalt aufweist, ist es sicherlich kein Hochofenteerpech.

Die Unterscheidung des Steinkohlenteerpechs von Asphalt und anderen Pechsorten, wie Petrolpech, Braunkohlenteer-, Holzteer-, Stearin- und Wollfettpech, bietet keine Schwierigkeiten. Schon durch den beim Erhitzen verschiedener Pecher auftretenden eigenartigen Geruch verrät sich ihre Herkunft; ebenso durch das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel. In Petrolbenzin z. B. ist das Steinkohlenteerpech nur äußerst schwierig und in geringer Menge löslich, und die braune Lösung zeigt eine charakteristische, grünblaue Fluorescenz; Petrolpech ist darin so gut wie ganz, Braunkohlenteerpech fast ganz, Holzteerpech dagegen nur bis 25% und die Fettpeche bis 75% löslich (vgl. Davies, Chemist and Drug. 25, 504; Wagners Jahresber. 1884, 1201).

In chemischer Hinsicht können als Unterscheidungsmerkmale im allgemeinen gelten:

a) Der Gehalt an Schwefel, der bei Naturasphalten meist zwischen 2 bis 12% schwankt, bei Braunkohlenteerpech über 2% erreicht, bei Erdölrückständen in der Regel nicht über 1% steigt und bei Steinkohlenteerpech zwischen 0,6 bis 0,8% liegt. In neuerer Zeit kommen jedoch auch mexikanische Erdölrückstände mit asphaltischer Basis auf den europäischen Markt, die einen Gehalt von 2 bis 6% Schwefel aufweisen, ferner, besonders aus Amerika, künstlich geschwefelte Erdölrückstände. Die Prüfung auf Schwefel versagt gänzlich in solchen Fällen.

b) Die Löslichkeit in konz. Schwefelsäure. Beim Erwärmen in konz. Schwefelsäure wird das Bitumen des Steinkohlenteerpechs gänzlich, das des Braunkohlenteerpechs zum großen Teil in lösliche Sulfosäuren übergeführt, während das Bitumen der Naturasphalte und Erdölrückstände in wasserunlösliche Additionsprodukte übergeht.

c) Der Gehalt an Phenolen, der dem Bitumen aus Braunkohlenteer und Steinkohlenteer eigentümlich ist. Graefe (Chem. Ztg. 30, 298; 1906) hat darauf eine Probe begründet, die auf der Farbstoffbildung des alkalischen Auszuges mit Diazobenzolchlorid beruht und die beiden Pechsorten von allen Naturasphalten und anderen Pechen scharf unterscheidet. Unter sich unterscheiden sie sich durch den Grad ihrer Löslichkeit in konz. Schwefelsäure.

d) Der Gehalt der öligen Bestandteile an Paraffin, der die Erdölrückstände, auch die künstlich geschwefelten, scharf von den Asphalten und Pechen unterscheidet.

e) Die Bildung von Akrolein beim Erhitzen auf höhere Temperatur, sowie die hohen Verseifungszahlen, die nur den Fettpechen zukommen.

Graefe (a. a. O.) gibt zum Vergleich der verschiedenen Pechsorten folgende Übersicht:

Pech aus	Schmelzpunkt Kr.-Sarn.	Benzol- extraktions- rückstand	Schwefel- gehalt	Jodzahl
Braunkohlenteer . . . . .	86°	0,0%	2,14%	93,7
Steinkohlenteer . . . . .	91 bis 92°	46,0 „	0,31 „ <sup>1)</sup>	50,0
Wollfett . . . . .	32°	0,0 „	0,00 „	36,9
Stearin . . . . .	43°	0,0 „	0,67 „	40,4
Petroleum I. . . . .	33°	2,0 „	1,17 „	49,4
„ II . . . . .	73°	3,5 „	1,09 „	70,3
„ III . . . . .	126°	4,0 „	1,00 „	103,5
Braunkohlen (Goudron) . . . . .	52°	0,0 „	1,38 „	66,5
Holzteeer . . . . .	195°	42,0 „	0,00 „	140,0

Loebell (Chem.-Ztg. 35, 408; 1911) fand, daß in manchen Fällen die zähe Bitumenmasse beim kurzen Aufkochen mit Natronlauge so wenig angegriffen wird, daß dann nach dem Graefeschen Verfahren keine Rotfärbung eintritt. Er erwärmt deshalb etwa 2 g Bitumen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad, vermischt mit etwa der gleichen Menge Sand und schüttelt die Masse nach dem Erkalten in einem weiten Reagensglas mit farblosem Aceton gut durch. Bleibt die Lösung farblos oder färbt sie sich nur schwach gelblich, dann liegt kein Verdacht auf phenolhaltige Zusätze vor. Tritt dagegen eine starke Färbung ein, dann wird filtriert, das Filtrat bis zum völligen Verjagen des Acetons eingedampft und der braunrote ölige Rückstand genau, wie Graefe es für das ursprüngliche Bitumen vorschreibt, mit Natronlauge und Diazobenzolchlorid behandelt. Bei Asphaltmastix und ähnlichen leicht pulverisierbaren, bitumenhaltigen Proben kann die Prüfung mit Aceton unmittelbar mit der feingepulverten ursprünglichen Substanz ohne Vermischen mit Sand erfolgen.

Neben den Erdölrückständen wird das Steinkohlenteerpech in großer Menge als Ersatz für natürlichen Asphalt verwendet. Behördlich wird von manchen Fabrikaten aus Steinkohlenteerpech verlangt, daß die Isoliermasse einen Gehalt von etwa 25% Trinidadasphalt enthält. Es kann daher der Nachweis und die Bestimmung des Asphaltgehalts in einem solchen Material erforderlich werden.

Nach Holde (Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, V. Aufl., 1918) gelingt der Nachweis von Naturasphalt und Erdölpech im Steinkohlenteerpech durch Behandeln der Destillate des Gemisches mit konz. Schwefelsäure, worin die des Steinkohlenteerpechs wegen ihrer vorwiegend aromatischen Natur unter Bildung wasserlöslicher Sulfosäuren löslich sind.

Auf Grund dieses Verhaltens ist es nach Marcusson (Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 91; 1913) möglich, den Naturasphalt nicht allein scharf von Steinkohlenteerrückstand zu unterscheiden, sondern ihn auch in Mischungen, wie sie namentlich als Asphaltklebmassen viel verwendet

<sup>1)</sup> Der Schwefelgehalt des Steinkohlenteerpechs ist im allgemeinen bedeutend höher, als hier von Graefe angegeben. Siehe oben.

werden, qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Die aus Naturasphalten, z. B. Trinidadasphalt, erhältlichen Additionsprodukte mit Schwefelsäure stellen schwarze, kohleartige Pulver dar, die in den meisten Lösungsmitteln nicht oder nur wenig, dagegen in siedendem Pyridin leicht löslich sind. Eine aus Trinidadrohasphalt erhaltene Verbindung enthielt 8,1% Schwefel, eine aus Epuré gewonnene 7,7%, während der Schwefelgehalt der ursprünglichen Materialien 4,35 bzw. 4,15% betrug.

Vor Ausführung der Prüfung ist es erforderlich, das reine Gemisch der Bitumina aus Naturasphalt und Teerrückstand mit Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu extrahieren. Wenn nur untergeordnete Mengen von Naturasphalt vorliegen, so bietet dieser übliche Weg der Extraktion insofern Schwierigkeiten, als die kohligen Bestandteile des Steinkohlenteerpechs geringe Mengen des Bitumens durch Adsorption hartnäckig zurückhalten. Man verfährt daher vorteilhafter in Anlehnung an die Methode von Prettner (Chem.-Ztg. 33, 918; 1909) zur Bestimmung des Bitumengehaltes in Asphaltmehlen. Die Methode ist auch deshalb empfehlenswert, weil die im Naturasphalt unter Umständen enthaltenen asphaltinsauren Salze durch die Wirkung von Salzsäure aufgeschlossen werden.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich wie folgt: 10 g der Probe werden unter Zusatz von 3 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Chloroform am Rückflußkühler bis zur Lösung bzw. feinen Verteilung erwärmt, die Lösung wird filtriert, der Filtrerrückstand mit Chloroform ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Scheidetrichter mit 30–50 ccm Wasser schwach (behufs Vermeidung von Emulsionsbildung) durchgeschüttelt, die sich oben abscheidende saure Schicht wird abgetrennt. Durch Abdestillieren des Chloroforms gewinnt man das für die Sulfurierung erforderliche Bitumen, dessen Menge nach kurzem Trocknen bei 105° bestimmt wird.

3 g dieses Bitumens werden in einem dickwandigen Reagensglas mit 6 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und im siedenden Wasserbad unter häufigem Umrühren, so daß alle Teile mit der Schwefelsäure in Berührung kommen,  $\frac{3}{4}$  Stunde lang erhitzt. Je größer der Gehalt an Naturasphalt war, desto dicker wird die Masse. Nach Beendigung der Sulfurierung läßt man erkalten und spült das Reaktionsprodukt mit etwa 200 ccm Wasser in einen Erlenmeyerkolben. Im Verlauf von etwa 1 Stunde setzt sich auf dem Boden ein schwarzer, pulveriger bis bröckeliger Niederschlag ab, der abfiltriert und unter Zerdrücken der Brocken mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, bis im Filtrat durch Methylorange keine Schwefelsäure mehr angezeigt wird. Man trocknet bei 105°, wägt und berechnet den Befund in Prozenten auf das Ausgangsmaterial (Mischung von Steinkohlenteerpech und Naturasphalt).

Infolge Verstopfens des Filters entstehen beim Trennen des Niederschlages von der Flüssigkeit zuweilen Schwierigkeiten, weshalb sich die Verwendung einer Nutsche von etwa 7 cm Durchmesser empfiehlt. Man gibt die Flüssigkeit ohne Aufrühren des Niederschlages auf das Filter, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren mit Wasser im Kolben aus und bringt ihn erst ganz zuletzt zur Filtration. Ist seine

Menge gering, so kann man sich auch des Goochschen Tiegels oder der Schleuder bedienen.

Versuche mit Mischungen von Trinidadrohasphalt und Epuré von verschiedener Reinheit mit Pech im Verhältnis von 15 bis 60% haben ergeben, daß die Ergebnisse im Mittel um etwa 4% zu niedrig ausfallen, weshalb sich eine Erhöhung der gefundenen Werte um 4% empfiehlt.

Nach F. Schwarz (Chem. Rev. der Fett- u. Harzind. **20**, 28; Chem. Centralbl. **1913**, I, 1144) kann man den Nachweis von Naturasphalt und Erdölpech in Rückständen der Steinkohlenteerdestillation auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegenüber Schwefelsäure auch in folgender Weise führen:

10 g Pech werden im Ölbad bei 160 bis 180° mit 4 ccm konz. Schwefelsäure unter 5 Minuten langem Rühren behandelt. Das Gemisch wird dann so lange bei 180° gehalten, bis fast sämtliche schweflige Säure und überschüssige Schwefelsäure verdampft ist. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 40 g Knochenkohle zerrieben und im Soxhletapparat mit leicht siedendem Benzin extrahiert. Das Benzin wird abdestilliert, der Rückstand wieder mit etwas Benzin aufgenommen, filtriert und nach dem Verjagen des Lösungsmittels gewogen.

Um von dem durch Reduktion der Schwefelsäure bei hoher Temperatur etwa entstandenen Schwefel zu trennen, löst man in einigen Kubikzentimetern Aceton, filtriert durch ein kleines gewogenes Filter, wäscht etwas nach und wägt den getrockneten Rückstand. Mehrere Untersuchungen ergaben bei Steinkohlenteerpech 0,1 bis 0,21%, bei Naturasphalt 1 bis 16%, bei Erdölpech 6 bis 36% Stoffe, die von konz. Schwefelsäure unter den angegebenen Verhältnissen nicht angegriffen werden. Findet man also bei Steinkohlenteerpech Werte, die 0,2% erheblich übersteigen, so ist anzunehmen, daß diesem fremde Bitumenarten beigemischt sind.

Ausführlich wird die Unterscheidung der Peche und Asphalte behandelt in den Werken von Köhler und Graefe, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte, Braunschweig, **1913**, sowie von Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte, Leipzig 1921.

# Braunkohlenteerindustrie.

Von

Prof. Dr. Ed. Graefe, Dresden.

## Untersuchung der Kohle auf Teergehalt.

Die Prüfung der Braunkohlenteerprodukte beginnt schon mit der Untersuchung der Kohle, die zur Herstellung des Braunkohlenteers dient. Wurde früher die Kohle, aus der man den Braunkohlenteer gewann, besonders zu diesem Zweck gefördert, so hat sich in neuester Zeit infolge der besonderen Entwicklung der Braunkohlenteerindustrie das Bild insofern geändert, als viel Kohle zum Zweck der Vergasung in Generatoren gefördert wird und der Braunkohlenteer gewissermaßen nur als Nebenprodukt gewonnen wird, da bei der Generatorschwelerei ein wichtiges Ergebnis der Schwelerei fehlt, nämlich der Grudekok. Bei der Prüfung einer Kohle auf die Möglichkeit der Vergasung im Generator kommt ein weiteres Moment hinzu, auf das man früher wenig Wert legte, nämlich die Struktur und der Wassergehalt der Kohle. Bei dem Schwelverfahren im Rolle ofen konnte man diese beiden Eigenschaften außer acht lassen, da der Rolle schwelofen gestattet, mulmige und sehr nasse Kohle mit etwa 50 bis 60% Grubenfeuchtigkeit zu verarbeiten, was bis jetzt ohne weiteres im Generator noch nicht möglich ist. Soll deshalb eine Kohle auch auf ihre Verwendbarkeit im Generator geprüft werden, so ist es nötig, daß die Probe im Originalzustande von dem Gewinnungsorte zur Untersuchung eingeschickt wird, nicht etwa schon im zerkleinerten Zustande. Die Probenahme der Kohlen wird, soweit die Untersuchungsstelle nicht mit dem Gewinnungsorte verknüpft ist, wohl meist in der Hand der Bergleute liegen, die in der Regel mit der Art des Probeziehens wohlvertraut sind. Genaue Anweisungen von Schulz über die Art des Probenehmens finden sich in „Braunkohle“ 1920, Nr. 24/25. Bei neuen Bohrungen vereinfacht sich das Probenehmen insofern, als man gleich einen Durchschnitt des Bohrkernes, soweit er durch Kohle führt, verwenden kann. Beim Probenehmen an der Grube können die meisten Fehler begangen werden, denen gegenüber die durch Analysendifferenzen verursachten verschwinden. Jedenfalls muß man die Stelle, die die Probe zieht, darauf hinweisen, daß die Kohle im Originalzustand in gutverschlossener Büchse (um ein Verdunsten der Grubenfeuchtigkeit zu vermeiden) einzusenden ist und zwar nicht weniger als 5 kg für eine Prüfung der

Kohle auf Teergehalt, und mindestens 25 kg, wenn der Teer qualitativ und quantitativ weiter untersucht werden soll. Die eingesandte Probe wird auf einem Tisch oder einer Eisenplatte ausgeschüttet, grob zerkleinert und in bekannter Weise in Form eines Quadrats ausgebreitet, das man durch zwei Diagonale in vier Teile zerlegt. Zwei der einander gegenüberliegenden Dreiecke vereinigt man wieder, bildet von neuem ein Quadrat und verfährt in derselben Weise, bis man etwa 500 g Kohle übrig behält. Diese zerkleinert man nun auf eine Korngröße von 2 bis 3 mm, formt wieder ein Quadrat und teilt in der oben beschriebenen Weise, bis etwa 75 g übrigbleiben, die man in einer gutverschlossenen Büchse aufbewahrt (vgl. auch Bd. I, S. 8 und 417). Die Kohle kommt grubenfeucht zur Untersuchung auf Teergehalt. Die Prüfung der Kohle kann in jeder Retorte ausgeführt werden, doch hat sich eine Konventionsmethode herausgebildet (Fig. 1), bei der man eine Retorte mit möglichst geringer Steighöhe der Teerdämpfe gewählt hat, um ein Kondensieren und Zurückfließen des Teers in der Retorte zu verhindern, wodurch eine Zersetzung des Teers bedingt würde.

Die Schwelretorten sind aus schwerschmelzendem Glas und können von den meisten Fabriken für Laboratoriumsbedarf bezogen werden. Es liefern solche Retorten u. a. die Firma Schoeps, Halle, die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin,

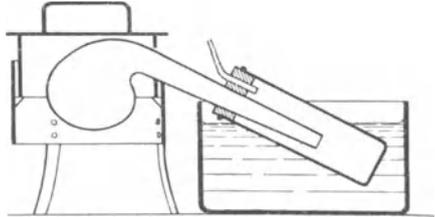


Fig. 1. Schwelretorte.

u. a. m. Die Retorte faßt etwa 200 ccm, sie ist durch einen Kork mit einer Vorlage von 200 bis 250 ccm Fassungsraum verbunden; die Vorlage ruht, wie die Figur zeigt, in einem mit Wasser gefüllten Behälter und wird mit etwas Filtrierpapier umwickelt, das sich mit Wasser vollsaugt und durch Verdunstung des Wassers die Vorlage mit kühlen hilft. Der Kork, mit dem die Retorte in der Vorlage angepaßt ist, schließt nicht dicht, sondern trägt entweder am oberen Ende einen eingefalteten Schlitz oder ein Gasentbindungsröhrchen, da sich beim Schwelen ja wesentliche Mengen Schwelgas entwickeln. Man schützt die Retorte entweder durch eine Blech- oder eine Asbesthülle gegen Luftzug, wiegt die Retorte wie auch die Vorlage im leeren Zustande und beschickt die Retorte mit 20 bis 50 g der in oben beschriebener Weise vorbereiteten Kohle. Man heizt nun mit kleiner und rußender Flamme an, vergrößert und entleuchtet nach und nach die Flamme in dem Maße, wie sich die Teerdämpfe entwickeln. Man soll jedenfalls nicht so schnell heizen, daß aus dem Gasentbindungsrohr Dämpfe oder Nebel entweichen, nur farbloses Schwelgas darf aus dem Rohr austreten. Die Analyse soll je nach der Art der zu schwelenden Kohle und der Schnelligkeit der Gas- und Teerentwicklung 3 bis 6 Stunden dauern. In gleicher Weise wie beim Anheizen verfährt man auch beim Abkühlen der Retorten, man kann dann sicher sein, daß die Retorte nicht platzt und man kann

oft eine Retorte 5- bis 10 mal zum Schwelen benutzen. Nachdem das Ganze erkaltet ist, nimmt man Retorte und Vorlage auseinander, schmilzt mit der Flamme vorsichtig die etwa noch im Retortenhals sitzenden Teerteile zusammen, die man mit dem der Vorlage vereinigt und wiegt dann Retorte sowohl wie Vorlage. Die Gewichts-differenz der Retorte gegenüber der ersten Wägung gibt die Menge des Grudekokes an, die Gewichtszunahme der Vorlage Teer und Schwelwasser. Um den Teer für sich zu erhalten, füllt man die Vorlage dann mit heißem Wasser an. Der Teer schmilzt dann zusammen und erstarrt nach dem Erkalten zu einem Teerkuchen.

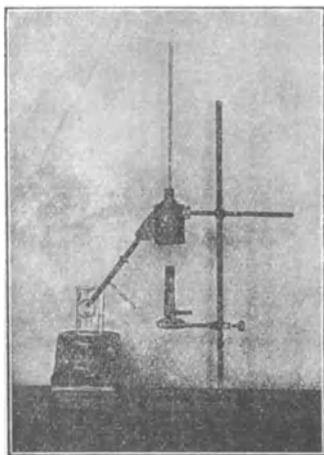


Fig. 2. Aluminiumschwelapparat von Fr. Fischer.

Diesen Teerkuchen hebt man ab, trocknet ihn mit etwas Filterpapier und wiegt ihn. Zieht man das Gewicht des Teerkuchens von der Gewichtszunahme der Vorlage ab, so erhält man die Menge des Schwelwassers. Die Differenz schließlich von angewandter Kohlenmenge minus (Grudekok + Schwelwasser + Teer) entspricht dem Gasverlust. Es kommt vor, daß der Teer beim Erkalten nicht erstarrt und flüssig bleibt. Besonders erschwert wird die Trennung vom Schwelwasser dann, wenn der Teer ungefähr gleichschwer wie das Wasser ist. Man hilft sich dann so, daß man nach dem Wiegen der Vorlage in das Wasser etwas Salz einträgt, um sein spez. Gewicht zu erhöhen, dadurch schwimmt der Teer auf der Oberfläche. Man erwärmt nun das Wasser durch Einstellen in heißes Wasser und setzt zu der flüssigen Teerschicht 1 g Paraffin, das sich im Teer auflöst. Beim Erkalten kann nun der Teerkuchen abgehoben und — unter Berücksichtigung des zugesetzten Paraffins — gewogen werden.

Fischer hat einen Schwelapparat aus Aluminium (Fig. 2) konstruiert (Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 172; 1920; Brennstoffchemie **2**, 106; 1921), der vor der Schwelretorte verschiedene Vorzüge hat. Einmal ist er fast unbegrenzt haltbar und zweitens kann man die Schweltemperatur damit sehr genau regulieren. Er besteht aus einem ausgehöhlten Aluminiumklotz, in den ein Deckel eingeschliffen ist, der in der angegebenen Ausführungsform ein Gaseinleitungsrohr trägt. Der Klotz besitzt eine Höhlung, um ein Thermometer einzusetzen. Das Ableitungsrohr ist gleichfalls aus Metall und mit einem Kühler umgeben, die Vorlage aus Glas. Ein gewisser Nachteil ist, daß man den Schwelprozeß durch das Auge nicht so gut verfolgen kann, was aber nicht so ins Gewicht fällt, da man ja die gute Regulierung mit Hilfe des Thermometers hat, ferner kann der Schliff Gelegenheit zu Undichtheit geben. Infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums kann man aber wesentlich schneller schwelen, als in der Glasretorte, und die Anschaffung

ist wesentlich schneller schwelen, als in der Glasretorte, und die Anschaffung

des Fischerschen Apparates ist vor allen Dingen dort gegeben, wo man dauernd Schwelversuche anzustellen hat. Kommt nur gelegentlich eine Schwelanalyse vor, so wird man sich der Retorte bedienen, vor allem schon wegen des niedren Anschaffungspreises. Der Teer, den man bei der eben beschriebenen Destillation erhält, gestattet schon einige Rückschlüsse auf die Produkte, die man im großen erhalten wird. Ist der Teer sehr hoch schmelzend, so kann man auf eine gute Paraffin- ausbeute schließen, ist er recht niedrig schmelzend, oder sogar bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, so ist der Paraffingehalt niedrig und in der Regel der Kreosotgehalt hoch. Ein hoher Kreosotgehalt ist unerwünscht, einmal wegen des niederen Preises des Kreosotöls und weil das Kreosot eine kostspielige Reinigung des Teers erfordert. Andererseits ist gewöhnlich bei höherer Teerausbeute der Grudekok schlecht und schwer brennbar. Man nimmt einen Teil des Grudekoks aus der Retorte und verascht 1 g. Grudekok mit sehr hohem Aschengehalt

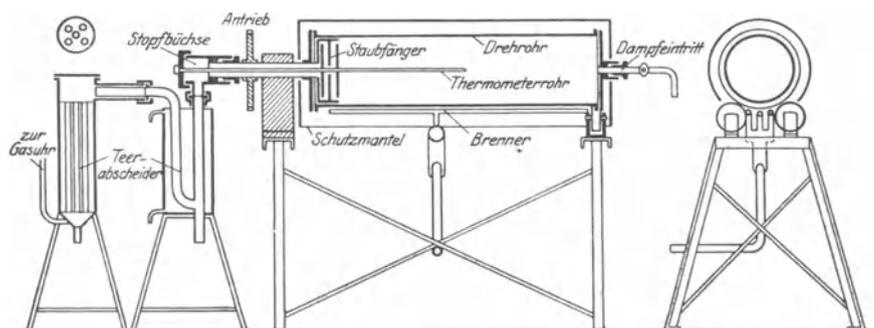


Fig. 3. Rotierende Schweltrommel nach Fr. Fischer.

ist unverwendbar. Ist die Asche salzhaltig, was man durch Auswaschen der Asche mit etwas destilliertem Wasser und Eindampfen des Filtrates feststellt, so ist der Grudekok schwer brennbar, d. h. er glimmt im Grudeofen schlecht, wodurch seine Verwendbarkeit gleichfalls beeinträchtigt wird. Will man eine eingehende Untersuchung des Teers vornehmen, namentlich auch feststellen, wieviele Produkte der Menge nach bei der Aufarbeitung des Teers erhalten werden, so muß man wesentlich mehr Kohlen schwelen, etwa 10 bis 20 kg, damit man einige Hundert Gramm Teer erhält. Einen solchen Schwelversuch stellt man am besten in einem großen Eisenrohr an, das mit Holzkohle oder Gas geheizt wird, wenn man nicht eine eigens für diesen Zweck konstruierte rotierende Schweltrommel (Fig. 3), wie sie Fischer (siehe Veröffentlichung des Kohlenforschungsinstituts I, S. 122) anwendet, besitzt. Nimmt man eine solche große Menge Kohle in Arbeit, so muß man vor allem für eine gute Kühlung der Kondensation sorgen. Wenn auch der Teer infolge seiner geringen Menge und geringen Verdampfungswärme nur kleine Kühlflächen erfordert, so muß man doch die große Menge Schwelwasser, die bei grubenfeuchter Kohle etwa 60% der Kohle beträgt, niederschlagen.

Soll die Kohle im Generator vergast werden, so ist oft noch der Heizwert der Kohle zu ermitteln. Die Heizwertbestimmung geschieht in bekannter Weise (siehe Bd. I, S. 430) durch Verbrennen der Kohle in der Bombe. Ist mit der Vergasungsanlage auch die Gewinnung von Ammoniak verbunden, so ist auch der Stickstoffgehalt zu bestimmen, was nach der Methode von Kjeldahl (siehe Bd. II, S. 1120) geschieht. Außerdem ist der Aschengehalt zu ermitteln, der in allgemein üblicher Weise durch Veraschen von 1 g von dem sorgfältig genommenen Durchschnitt der Kohle ermittelt wird. In manchen Fällen (z. B. wenn die Kohle für Generatorbetrieb verwendet werden soll) ist es auch wichtig zu ermitteln, ob die Asche leicht schmilzt. Das kann entweder durch direkten Versuch geschehen, wobei man die Schmelztemperatur mit Hilfe des Segerkegels oder eines Pyrometers bestimmt (siehe Bd. I, S. 248 und Bd. II, S. 708), oder man kann die Asche einer Analyse wie bei Tonwaren unterwerfen und aus dem Befund auf die mehr oder weniger leichte Schmelzbarkeit schließen (siehe Bd. II, S. 708).

### Untersuchung der Kohle auf Montanwachsgehalt.

Während man früher die Kohle, soweit sie zur Herstellung von bituminösen Körpern dient, ausschließlich auf Teer verarbeitete, ist seit etwa 20 Jahren eine neue Industrie entstanden, die das in der Kohle vorhandene Bitumen direkt verwertet und es in der Form von Montanwachs aus der Kohle extrahiert. Die Untersuchung der Kohle auf Montanwachs ist deshalb eine in den Laboratorien oft auszuführende Arbeit. Die Prüfung der Kohle auf Montanwachs hat insofern auch eine gewisse Bedeutung, als sie einen Rückschluß auf die Menge und Art des bei der Schwelung erhaltenen Teers gestattet.

Montanwachsreiche Kohle gibt stets viel Teer, und wenn das Montanwachs dann auch noch viel Wachssubstanz enthält, entsteht ein Teer, der reich an Paraffin ist. Die Vorbereitung der Kohle zur Prüfung auf Montanwachsgehalt geschieht in derselben Weise wie bei der Prüfung auf Teer, nur trocknet man vorher am besten die zu prüfende Kohle, d. h. den endgültigen Durchschnitt von etwa 75 g bis zur Gewichtskonstanz im Trockenofen bei nicht allzuhoher Temperatur. Von der getrockneten Kohle nimmt man 10 bis 50 g zur Untersuchung. Will man das gewonnene Montanwachs auch auf seine Qualität untersuchen, so muß man die Kohlenmenge so bemessen, daß man mindestens 5 g Montanwachs erhält. — Zur Extraktion kann man sich entweder eines Soxhletapparates bedienen, schneller arbeitet der von Graefe angewandte Apparat (Fig. 4). Ein weithalsiger Kolben wird mit einem dichtschließenden Kork versehen, wenn man nicht nach dem Vorschlag von Marcusson einen Apparat mit Glasschliff anwendet. An der Unterseite des Korkes ist mit einigen Häkchen ein Körbchen aufgehängt, das die Extraktionspatrone aufnimmt, in die aus dem Kühler direkt das Lösungsmittel tropft. Als Lösungsmittel dient Benzol, oder wenn man die Feuersgefahr vermeiden will, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Man extrahiert so lange, bis aus der Patrone das Extrakt

farblos abtropft. Um ein Mitreißen von Kohlenstaub zu verhindern, wenn etwa die Extraktionspatrone überlaufen sollte, bedeckt man die Kohle mit einem Pfropfen aus Baumwolle. In etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde ist die Extraktion beendet, wenn man nicht sehr viel Kohle zur Verarbeitung genommen hat. Das Extrakt wird dann in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft und so lange auf etwa 120 bis 150° erhitzt, bis man kein Lösungsmittel mehr riecht. Will man das gewonnene Montanwachs nicht weiter untersuchen, sondern nur die Menge des extrahierbaren Anteils der Kohle feststellen, so kann man das flüssige Extrakt, wie es aus dem Extraktionskolben kommt, warm auf eine bestimmte Menge (100 oder 200 ccm) auffüllen, 5 ccm abpipetieren und auf einem gewogenen Uhrglas eindampfen. Die Prüfung des Montanwachses erfolgt in später zu schildernder Weise.

### Untersuchung des Teers.

Wie schon oben erwähnt, eignet sich der beim Schwelverfahren im kleinen erhaltene Teer nur bedingtermaßen zur Prüfung. Er gibt einigermaßen Aufschluß, ob der Teer paraffinreich ist, man kann ihn evtl. auch noch in später zu schildernder Weise auf seinen Kreosotgehalt prüfen. Genaue Resultate erhält man aber nur, wenn man einen Teer zur Untersuchung heranzieht, den man entweder durch Schwelung einer großen Menge Kohle erhalten hat, oder der aus dem Betriebe stammt. Schwelteeer wird der außerhalb der Braunkohlenteerindustrie stehende Chemiker zu prüfen seltener in der Lage sein, weil die Schwelteeer erzeugenden Werke ihren Teer in der Regel selbst verarbeiten, Schwelteeer kommt deshalb verhältnismäßig selten in den Handel. Häufig wird man aber Generatorteer untersuchen müssen, da mit verschwindender Ausnahme die Generatorteer erzeugenden Werke (Glashütten, Stahlwerke u. dgl.) ihren Teer verkaufen. Bei solchen Teeren, die im Handel sich befinden, ist eine der wichtigsten Prüfungen die auf den Wassergehalt.

**Prüfung auf Wassergehalt.** Diese Prüfung ist in zweierlei Hinsicht wichtig. Einmal wird natürlich niemand das im Teer enthaltene Wasser als Teer mitbezahlen wollen und deshalb einen entsprechenden Abzug beim Preis machen, zum andern erschwert der Wassergehalt des Teers außerordentlich die Aufarbeitung, weil wasserhaltige Teere, namentlich schwere Teere, wie Generatorteeere, leicht zum Schäumen und Übergehen beim Destillieren neigen. Bei Teeren, die man bei der Prüfung der Kohlen selbst erzeugt hat, wird man natürlich keine Wasserbestimmung vornehmen, sondern sich damit begnügen, die Teere durch Absetzenlassen in der Wärme oder vorsichtiges Erhitzen in einem Destillier-

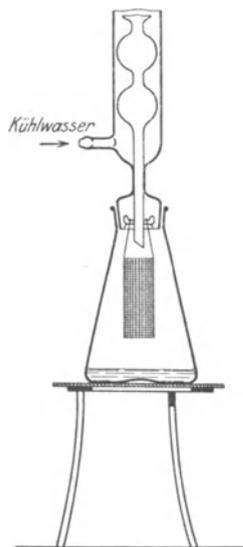


Fig. 4. Extraktionsapparat nach Graefe.

gefäß möglichst vom Wasser zu befreien. Die Bestimmung des Wassers geschieht am besten durch Destillation. Man nimmt 50 g des gut durchgemischten Teers und mischt ihn mit einem Steinkohlenteerdestillat (evtl. auch Petroldestillat), das etwa zwischen 80 und 150° siedet und destilliert nun vorsichtig ab, bis die Dampftemperatur 150° erreicht hat. Es ist dann mit dem Teeröl alles Wasser übergegangen und seine Menge kann in einem graduierten Auffanggefäß abgelesen werden. Enthielt der Teer wenig Wasser, so nimmt man ein unten zugespitztes Auffanggefäß, dessen Unterteil in  $\frac{1}{10}$  ccm eingeteilt ist (Fig. 5). Man kann natürlich auch den Teer ohne das Teeröl oder Petroldestillat der Destillation unterwerfen, doch geht dann die Destillation viel schwieriger vonstatten, und oft schäumt der Teer dabei explosionsartig über.

**Bestimmung des Schmutzes und Kohlenstaubes im Teer.** Der Schmutz und Kohlenstaub im Teer erschweren wie das Wasser die Aufarbeitung, sie halten Wasser zurück, das sich in solchen verschmutzten Teeren schlecht absetzt und erfahrungsgemäß destillieren sich solche Teere sehr schlecht. Man bestimmt den Schmutz dadurch, daß man 20 g Teer in 100 ccm Benzol auflöst und in der Wärme durch ein gewogenes Filter filtriert; man wäscht mit Benzol nach, bis aller Teer ausgespült ist. Vor dem letzten Auswaschen mit Benzol wäscht man erst noch mals mit etwas absolutem Alkohol nach, um etwa vorhandenes Wasser mit auszuwaschen und wägt nach dem Trocknen das Filter. Die Gewichtszunahme rührt von den Verunreinigungen des Teers her. Namentlich Generatortee pflegen manchmal beträchtliche Mengen Wasser und Verunreinigungen, herrührend von Kohlenstaub und Asche, zu enthalten.

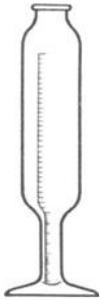


Fig. 5.  
Auffang-  
gefäß.

**Spezifisches Gewicht des Teers.** Die Bestimmung des spez. Gewichts hat insofern Interesse, als bei vergleichbaren Teeren der spezifisch leichtere infolge seines höheren Paraffin- und niedrigeren Kreosotgehalts der wertvollere ist. Zur Bestimmung des spez. Gewichts muß der Teer natürlich wasserfrei sein, oder nur wenig Wasser enthalten. Ist der Teer wasserhaltig, so ist er vorher durch Destillation in einem Kolben zu entwässern und dafür zu sorgen, daß die leichten, etwa mit dem Wasser übergangenden Teile dem Teer wieder zugefügt werden. Die Bestimmung geschieht am flüssigen Teer, der evtl. vorher zu erwärmen ist, mit Hilfe von Aräometern, oder wenn man nur wenig hat, mit Hilfe des Pyknometers oder Aräopyknometers. Die Versuchstemperatur ist hierbei anzugeben, da ja der Teer mit steigender Erwärmung leichter wird. Man kann ungefähr auf jeden Grad Temperaturerhöhung eine Stelle der 3. Dezimale Verminderung im spez. Gewicht rechnen. Teere, die nach dem Generatorverfahren aus einer Kohle erhalten werden, sind im allgemeinen spezifisch schwerer als die Schwelteere, die dieselbe Kohle geben würde.

**Erstarrungspunkt.** Je paraffinreicher ein Teer ist, um so höher wird im allgemeinen sein Erstarrungspunkt sein. Ausnahmen hiervon machen

Generatorteere und Tieftemperaturteere, die infolge ihres Gehalts an teilweise unzersetztem Montanwachs oder seinen Säuren einen höheren Erstarrungspunkt zeigen, als ihrem Paraffingehalt entspricht. Man bestimmt den Erstarrungspunkt dadurch, daß man in einem Tiegel den Teer aufschmilzt und unter Umrühren mit einem Thermometer erkalten läßt und feststellt, bei welcher Temperatur der Teer breiartig erstarrt.

**Destillation des Teers und Prüfung der Destillationsprodukte.** Dies ist die wichtigste Prüfung eines Teers. Die Destillation geschieht in einer kleinen Metallblase, im Notfall auch in einer Glasretorte. Ein Glaskolben ist weniger zu empfehlen wegen der großen Steighöhe der Dämpfe. Es werden etwa 200 bis 300 g Teer in Arbeit genommen. Der Teer muß vorher möglichst entwässert sein, sonst schäumt er leicht über. Man destilliert mit in den Dampfraum eingesetztem Thermometer zunächst bis gegen  $300^{\circ}$  und prüft etwa von  $250^{\circ}$  ab von Zeit zu Zeit, indem man einen Tropfen des Destillats auf ein Stück Eis bringt, ob der Tropfen erstarrt. Geschieht das, so wechselt man die Vorlage und fängt die nun übergelagerte Paraffinmasse getrennt auf. Das erste paraffinfreie Destillat ist das Rohöl. Wenn die Paraffinmasse überzugehen beginnt, nimmt man das Thermometer aus dem Destilliergefäß und verschließt mit einem gewöhnlichen Kork die Öffnung und destilliert dann bis zur Trockne. Man wiegt nun die einzelnen Fraktionen: Rohöl, Paraffinmasse und den Kok, den man aus der Metallblase durch sorgsames Auskratzen entfernt hat. Bei Anwendung einer Glasretorte bestimmt man seine Menge durch nochmaliges Wiegen der vorher tarierten Retorte. Was schließlich fehlt, ist der Gasverlust. Die Teere geben in der Regel zwischen 1 bis 5% Kok, in einzelnen Fällen, namentlich bei Generatorteeren, mehr. Die so erhaltenen Produkte stellen noch nicht die im großen erstrebten Endprodukte dar, doch geben sie schon einen gewissen Aufschluß über die Qualität des Teers. Sie werden nun weiter untersucht und zwar auf ihr spez. Gewicht, das mit Hilfe kleiner Aräopyknometer oder mit dem Pyknometer bestimmt wird. Wichtig ist den Kreosotgehalt der Destillate zu kennen, denn ein hoher Kreosotgehalt erfordert eine kostspielige Reinigung der Braunkohlenteerprodukte. Der Kreosotgehalt wird durch Bestimmung der Kreosotnatronschicht ermittelt. Die konz. Kreosotnatronlösung, die sich beim Ausschütteln der Öle in konz. Natronlauge bildet, ist nämlich sowohl unlöslich im Öl selbst, wie in überschüssiger Natronlauge. Man nimmt einen kleinen Schüttelzylinder von 10 ccm (Fig. 6), der in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilt ist (hat man viel Öl zur Verfügung, kann man auch einen großen Zylinder benutzen, muß aber die folgenden Mengenverhältnisse einhalten), füllt 5 ccm des zu prüfenden Öls ein und fügt dazu 5 ccm Natronlauge von  $38^{\circ}$  Bé, schüttelt gut um und läßt in der Wärme

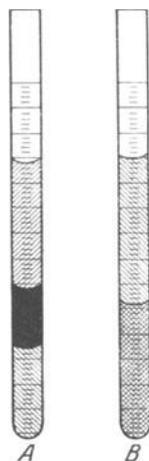


Fig. 6.  
Schüttel-  
meßzylinder.

im großen erstrebten Endprodukte dar, doch geben sie schon einen gewissen Aufschluß über die Qualität des Teers. Sie werden nun weiter untersucht und zwar auf ihr spez. Gewicht, das mit Hilfe kleiner Aräopyknometer oder mit dem Pyknometer bestimmt wird. Wichtig ist den Kreosotgehalt der Destillate zu kennen, denn ein hoher Kreosotgehalt erfordert eine kostspielige Reinigung der Braunkohlenteerprodukte. Der Kreosotgehalt wird durch Bestimmung der Kreosotnatronschicht ermittelt. Die konz. Kreosotnatronlösung, die sich beim Ausschütteln der Öle in konz. Natronlauge bildet, ist nämlich sowohl unlöslich im Öl selbst, wie in überschüssiger Natronlauge. Man nimmt einen kleinen Schüttelzylinder von 10 ccm (Fig. 6), der in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilt ist (hat man viel Öl zur Verfügung, kann man auch einen großen Zylinder benutzen, muß aber die folgenden Mengenverhältnisse einhalten), füllt 5 ccm des zu prüfenden Öls ein und fügt dazu 5 ccm Natronlauge von  $38^{\circ}$  Bé, schüttelt gut um und läßt in der Wärme

absetzen. Es bilden sich drei Schichten, die untere besteht aus überschüssiger Natronlauge, es folgt dann die dunkler gefärbte Kreosotnatronlösung und schließlich darüber das kreosotfreie Öl (siehe Fig. 6 A). Man nimmt nun an, daß die Kreosotnatronlösung zur Hälfte aus Kreosot besteht und es gibt dann jedes  $\frac{1}{10}$  ccm der Kreosotnatronlauge direkt die Prozente Kreosot im Öl an. Die Methode ist nicht ganz genau (vgl. Graefe, Braunkohle 1907, 17), da die Annahme, daß die Kreosotnatronlauge zur Hälfte aus Kreosot besteht, nicht ganz richtig ist, doch bei Ölen mit geringem Kreosotgehalt ist das Verfahren durchaus zu empfehlen; es arbeitet schnell, zeigt schon geringe Mengen von Kreosot an, und man braucht nur wenig Substanz dazu. Hat man mehr Öl und ist das Öl kreosotreich (vielleicht über 20%), so bestimmt man das Kreosot nach der Differenzmethode. Man schüttelt in einem Meßzylinder das Öl mit der doppelten Menge Natronlauge von 15 bis 20° Bé aus. Es bilden sich hierbei nur zwei Schichten (Fig. 6 B) und man bestimmt aus der Volumenabnahme, wieviel Kreosot in Lösung gegangen ist.

Die Paraffinmasse wird in gleicher Weise auf ihren Kreosotgehalt geprüft wie das Öl, nur muß man hier die ganze Bestimmung in der

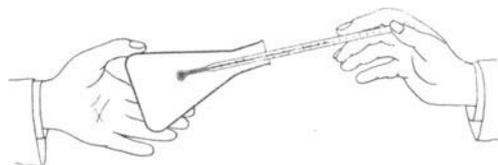


Fig. 7. Schmelzpunktsbestimmung von Paraffin.

Wärme durchführen, da ja die Paraffinmasse oft schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt ist. Die wichtigste Prüfung der Paraffinmasse ist aber die auf ihren Paraffingehalt, die durch Ausfällen des Paraffins in der Kälte nach Holde

(s. S. 352 und 408) geschehen kann; hierbei erhält man auch die Menge der Weichparaffine. Zahlen, die den im Betrieb erhaltenen Ergebnissen mehr angepaßt sind, erhält man durch direktes Abpressen des Paraffins in der Kälte. Man entzieht durch Behandeln mit Lauge zunächst der Paraffinmasse das Kreosot und kühlt etwa 100 bis 200 g der von Kreosot befreiten Paraffinmasse in einem auf etwa  $-10^{\circ}$  gekühlten Eisschrank ab. Im gleichen Eisschrank kühlt man auch Filterpapier und ein Filtertuch ab, in das man, wenn alles Paraffin sich aus der Masse abgeschieden hat, was nach 2 bis 4 Stunden der Fall ist, den grob zerkleinerten Paraffinkuchen einschlägt und bringt das Paket schnell zwischen die Backen einer Schraubenpresse, die man vorher durch Einspannen eines Stückes Eis gleichfalls gekühlt hat. Man preßt nun das Öl ab und in dem Filterpapier, das man mit dem Filtertuch umhüllt hatte, bleibt nun das ausgeschiedene Paraffin zurück. Man nimmt das Paraffin heraus, wiegt es und schmilzt es zusammen, um es weiter zu untersuchen. Es enthält gewöhnlich noch einige Prozent Öl und sieht gelblich aus. Man prüft das Paraffin auf seinen Schmelzpunkt am einfachsten, indem man es an einer Thermometerkugel erstarren läßt. Am besten eignen sich Thermometer, die ein kugeliges Quecksilbergefäß haben. Man

taucht das Thermometer in das geschmolzene Paraffin, bis die Temperatur etwa 60° anzeigt, nimmt das Thermometer heraus und dreht es nun in horizontaler Lage um seine Längsachse (Fig. 7). Der an der Kugel hängende Paraffintropfen wird infolge seiner Schwere, solange er flüssig ist, immer am unteren Ende der Thermometerkugel bleiben, auch wenn sich die Kugel dreht, erstarrt er aber, so wird er von der sich drehenden Kugel mitgenommen. An zugigen Orten schützt man dabei den Tropfen durch einen über das Thermometer geschobenen Erlenmeyerkolben vor zu schnellem Erstarren (siehe Fig. 7). Es ist dies zwar keine wissenschaftliche Methode (als solche kommen nur Verfahren in Frage, die auf dem Freiwerden der Erstarrungswärme des Paraffins beruhen; vgl. S. 318), sie ist aber für den vorliegenden Zweck genügend genau und leicht und schnell auszuführen.

Nachstehend ist die Analyse einiger Schwelteere von mittlerer Güte gegeben.

	Schwelteere			Generator- teer
	Teer I mittlerer	Teer II guter	Teer III schlechter	
Spez. Gewicht . . . . .	0,886	0,867	0,917	0,973
Siedeanfang . . . . .	130°	190°	174°	243°
Rohöl . . . . .	37,5%	30,0%	24,1%	8,4%
Paraffinmasse . . . . .	55,5 „	63,0 „	68,9 „	74,93%
Paraffinmasse erstarrt bei Kreosot im Rohöl . . . . .	25,8 „	29,8°	26,1°	31°
Kreosot in der Paraffin- masse . . . . .	15,0 „	11,0%	19,5%	nicht best.
Paraffingehalt der Paraffin- masse . . . . .	6,0 „	9,0 „	7,0 „	17,5%
Paraffingehalt, auf Teer berechnet . . . . .	18,5 „ durch Pressen	23,3 „ durch Pressen	18,2 „ durch Pressen	9,72% nach Zaloziecki
	22,0% nach Zaloziecki			
Paraffingehalt, auf Teer berechnet . . . . .	10,2% resp. 12,5 „	14,67%	12,53%	7,3%
Schmelzpunkt des Paraffins	46,7°	51,0°	52,7°	54,2°

In gleicher Weise wie die im Laboratorium erhaltenen Produkte prüft man auch die Betriebserzeugnisse. Hier käme nur noch hinzu die Prüfung des Schwelgases. Das Schwelgas wird in der unter Steinkohlengasindustrie angegebenen Weise untersucht (vgl. S. 25 u. 113). Da Schwelgas fast ausschließlich zum Heizen der Schwelöfen oder zum Motorenbetrieb verwendet wird, so kommt vor allem die Heizwertbestimmung (vgl. Bd. I, S. 346) in Frage. Schwelgas hat je nach seinem Luftgehalt einen Heizwert von 1200 bis 3600 WE. Es ist unzweckmäßig, bei Laboratoriumsversuchen das im kleinen erhaltene Schwelgas prüfen zu wollen, da es in der Zusammensetzung sehr von den Resultaten des Großbetriebes abweicht.

Die Zusammensetzung einiger mittleren Schwelgase ist:

Dampfförmige Kohlenwasserstoffe . . . . .	0,2	0,3	0,1
CO <sub>2</sub> . . . . .	10,6	7,5	10,9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> usw. . . . .	0,6	0,9	1,1
O . . . . .	9,1	9,7	6,3
CO . . . . .	5,7	6,0	8,5
H . . . . .	14,4	13,7	22,6
CH <sub>4</sub> . . . . .	12,9	8,1	6,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	nicht bestimmt		2,0
N . . . . .	46,5	53,8	42,3 <sup>1)</sup>
Heizwert . . . . .	2047 Kal.		1786
Schwefel im gereinigten Gas . . . . .	0,172 g		0,090 g
Im ungereinigten Gas Schwefelwasserstoff	0,3%		0,2%

Bei der Destillation des Teers bleibt im großen etwa 2% Kok in den Blasen zurück, der eine schwarzglänzende Masse darstellt, die großbläsig aufgetrieben ist und die nach Angaben von Krey noch einen gewissen Anteil in Braunkohlenbenzin lösliche Produkte enthält. Man prüft diesen Kok auf seinen Aschengehalt, da er vor allem zur Herstellung von Elektrodenkohlen dient, die aschefrei oder doch sehr aschearm sein müssen (vgl. auch Langbein, Chem.-Ztg. 30, 1115; 1906).

Hinsichtlich der Prüfung der Schwelwässer, die aber im wesentlichen nur im Betriebe zu geschehen pflegt, denn auch hier sind die Laboratoriumsergebnisse von Versuchsschwelerei nicht maßgebend, sei auf die spezielle Literatur (Graefe, Laboratoriumsbuch I, S. 53) verwiesen.

**Prüfung der Fabrikationsprodukte.** Da sich die Prüfung der Braunkohlenteeröle eng an die Prüfung der Mineralöle überhaupt anschließt, so kann in den meisten Fällen auf die bei der Prüfung der Erdölfabrikate angegebenen Prüfungsverfahren verwiesen werden. Man prüft die Braunkohlenteeröle auf

spez. Gewicht (siehe S. 330).

Siedebeginn und Grenzen (S. 344).

Kreosotgehalt (siehe S. 307).

Da die fertigen Braunkohlenteerprodukte im allgemeinen nur geringe Mengen Kreosot enthalten, darf man sich nicht der Differenzmethode bedienen, sondern der Ausschüttelung mit konz. NaOH-Lösung, die auch schon Bruchteile von Prozenten angiebt.

**Erstarrungspunkt** (siehe S. 543). Die Prüfung des Erstarrungspunktes kommt vor allem bei der Untersuchung von Schmierölen in Betracht, die namentlich in der Kriegszeit und teilweise auch jetzt noch aus Braunkohlenteer hergestellt wurden. Im allgemeinen weisen die Braunkohlenteerschmieröle einen höheren Erstarrungspunkt als Petrolschmieröle auf, der zu berücksichtigen ist, wenn damit Maschinenteile oder Lager geschmiert werden sollen, die dem Einfluß der Winterkälte ausgesetzt sind. Bei solchen Schmierölen ist auch Wert auf die Bestimmung des Kreosotgehaltes zu legen. Wenn der Kreosotgehalt auch im allgemeinen den Schmierwert nicht nachteilig beeinträchtigt, so kann ein

<sup>1)</sup> Der hohe Stickstoffgehalt ist nicht bei jedem Schwelglas zu konstatieren, er rührt hier von Undichtigkeiten der Öfen und Kondensationen her, da die Case von einer älteren Schwelerei entnommen wurden.

höherer Kreosotgehalt doch nachteilig auf die Gesundheit der Arbeiter wirken, die mit dem Schmieröl zu tun haben, da Kreosot die Haut stark angreift.

**Flamm- und Brennpunkt** (vgl. S. 480 und 485). Die im Handel vorkommenden Braunkohlenteeröle haben im allgemeinen einen ziemlich hohen Flammpunkt und sind wenig feuergefährlich, da Braunkohlenteer nur wenig leichtsiedende Anteile enthält. So zeigte ein Braunkohlenbenzin einen Flammpunkt nach Pensky von 29°.

Solaröl . . . . .	35°
Putzöl . . . . .	66°
Gasöl . . . . .	86°
Paraffinöl . . . . .	104°

**Heizwert.** Der Heizwert der Braunkohlenteeröle ist infolge ihres etwas geringeren Wasserstoffgehalts, teilweise auch infolge noch vorhandenen Kreosotgehalts etwas niedriger als der von Petrolölen. Er wird durch Verbrennung im Calorimeter bestimmt (vgl. Bd. I, S. 454). Die Braunkohlenteeröle haben im kreosotfreien Zustande einen unteren Heizwert von etwa 9700 bis 9900 und einen oberen von 10 400 bis 10 700 WE. Da Kreosotöl mit etwa 50% Kreosot nur einen Verbrennungswert von ca. 9000 WE besitzt, kann man sich die Verminderung des Heizwertes durch einen etwaigen Kreosotgehalt selbst berechnen.

**Viscosität.** Die Prüfung erfolgt mit dem Englerschen Viscosimeter (vgl. S. 455). Braunkohlenteeröl hat im allgemeinen geringe Viscosität, höchstens 2 bis 3 bei 20°. Ausgenommen sind die Schmieröle, die aus Tieftemperaturteer hergestellt werden, oder die nach besonderem Verfahren (Kochen mit  $ZnCl_2$  u. dgl.), speziell aus dünnflüssigen Braunkohlenteerölen gewonnen werden. Oft kommt es vor, daß man bei der Prüfung von Braunkohlenteerölen auf ihre Viscosität nur wenig Öl zur Verfügung hat, sei es, daß das vorliegende Muster zu klein ist, sei es, daß man das Öl im Laboratorium aus Braunkohlenteer selbst destillieren müssen. Man kann sich dann so helfen, daß man sich eine 5 cm-Pipette durch Ausfließenlassen von Ölen, deren Viscosität bekannt ist, eicht und dann aus derselben Pipette das zu prüfende Braunkohlenteeröl ausfließen läßt, natürlich bei genau derselben Temperatur wie die, bei der man die Eichung vornahm, und daraus die Viscosität annähernd feststellt. Da Braunkohlenteeröle gewöhnlich paraffinhaltig sind, so ergänzt man die Prüfung der Viscosität durch Feststellung des Kältepunktes (vgl. Holde, dieser Bd. S. 474). Braunkohlenteeröle haben im allgemeinen infolge ihres Paraffingehaltes einen ziemlich hohen Kälte- oder Erstarrungspunkt. Durch einfache Vorprüfung kann man schon sehen, ob der Kältepunkt hoch oder niedrig ist, wenn man einen Tropfen des Öls auf ein Stück Eis bringt und sieht, ob er erstarrt, ähnlich wie man es bei der Destillation des Braunkohlenteers (siehe S. 307) bei der Trennung des paraffinfreien vom paraffinhaltigen Destillat getan hat.

Die **spezifische Wärme** wird entweder im Calorimeter bestimmt, wobei man zur Verbrennung Substanzen von bekanntem Wärmeinhalt verwendet und das Öl an Stelle von Wasser als Kühlflüssigkeit ver-

wendet (vgl. Petroleum 1907, 13) man kann aber auch angenähert die spez. Wärme aus der Elementaranalyse berechnen (siehe am gleichen Ort). Braunkohlenteeröle haben eine spez. Wärme von etwa 0,45.

**Jodzahl.** Vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chemie 29, Nr. 39; 1905 und Petroleum 1906, 631. Braunkohlenteeröle haben im allgemeinen hohe Jodzahlen, etwa von 50 bis 80.

Die **Schwefelbestimmung** geschieht durch Verbrennung im Sauerstoff. Graefe bedient sich der in der Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 616; 1904 geschilderten, von Hempel herrührenden Methode. In einer etwa 7 l fassenden, mit Sauerstoff gefüllten Flasche verbrennt man etwa 1 g der zu untersuchenden Kohle oder 0,3 bis 0,5 g des Braunkohlenteeröls in einem Platin- oder Silberschälchen, das an einem Kupferdraht befestigt ist. Um den Kupferdraht schlingt man einen Zwirnsfaden, den man vor dem Aufsetzen des Stopfens anzündet.

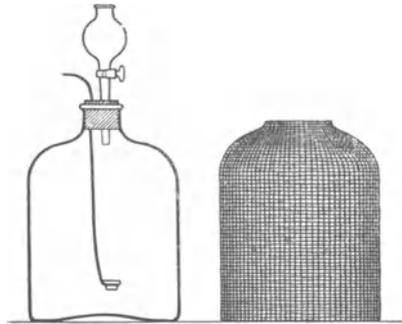


Fig. 8. Schwefelbestimmung nach Hempel-Graefe.

Während der Verbrennung bedeckt man die Flasche der Sicherheit wegen mit einem Drahtkorb (s. Fig. 8). Nach dem Verbrennen der Kohle oder des Öls läßt man durch den Scheidetrichter etwa 20 bis 30 ccm 10proz. frisch bereitete Natriumsuperoxydlösung eintreten, schüttelt um und gießt nach etwa 1 Stunde die Lösung in ein Becherglas, säuert mit Salzsäure an, filtriert und fällt mit Baryumchlorid die Schwefelsäure aus, die, wie üblich, bestimmt wird:  $1 \text{ g BaSO}_4 = 0,1373$  ( $\log = 0,13780 - 1$ ) g S.

Braunkohlenteeröle sind im allgemeinen schwefelreich und enthalten je nach der Art der Kohle, aus der sie hergestellt wurden, etwa 0,75 bis 2% Schwefel, der aber ihre Verwendbarkeit als Motorbetriebsmittel u. dgl. nicht beeinträchtigt (vgl. Ölmotor 1912), dagegen rührt der unangenehme Geruch der Braunkohlenteeröle wohl zum Teil von den Schwefelverbindungen her.

**Leuchtkraft.** Die Leuchtkraft von Braunkohlenteerölen, soweit sie für Leuchtzwecke in den Handel kommen, wie Solaröl, kann nur durch praktische Prüfung, durch Brennen auf der Lampe und Vergleichung mit einer Normallichtquelle mit Hilfe des Photometers ermittelt werden (vgl. auch S. 123). Zu beachten ist hierbei, daß Solaröl kohlenstoffreicher ist, als die gleich hochsiedenden Petrolöle; aus diesem Grunde muß man Zylinder verwenden, die die Flamme stark einschnüren und ihr so einen starken Luftzug zuführen.

**Vergasungswert.** Der Vergasungswert der Braunkohlenteeröle ist eine Größe, nach der man nicht mehr soviel fragt wie früher, da sowohl die Ölgasanstalten, soweit sie noch bestanden haben, eingegangen sind, und die Eisenbahn von der Ölgasbeleuchtung der Wagen zur Beleuchtung mit Steinkohlengasglühlicht übergegangen ist und auch die Carburatation des Wassergases, für die auch der Vergasungswert in

Betracht käme, fast eingestellt ist. Der Vergasungswert läßt sich schlecht im Laboratorium ermitteln und die dafür konstruierten Apparate lieferten Werte, die von den in der Praxis erhaltenen abweichen. Am besten läßt man deshalb Braunkohlenteeröle, wenn ja einmal ihr Vergasungswert festgestellt werden soll, in einer eigens für solchen Zweck eingerichteten Versuchsanstalt, wie sie z. B. das Paraffinöl-syndikat in der Fabrik Webau der Riebeck'schen Montanwerke unterhält, untersuchen. 100 kg Öl liefern in normaler Weise vergast, etwa 50—55 cbm Ölgas von etwa 8—10000 Cal oberem Heizwert und 7—10 Hefereinheiten Leuchtkraft im Schnittbrenner bei 35 l Stundenverbrauch.

### Besondere Untersuchung an Braunkohlenteerölen.

**Prüfung, ob Erdöl, Braunkohlenteeröl oder Steinkohlenteeröl vorliegt.** Fast alle Braunkohlenteeröle enthalten geringe Mengen Kreosot (über deren Nachweis siehe S. 307). Auch der Geruch der beiden Ölartern ist sehr verschieden. Erdöle sind kreosotfrei. Von Steinkohlenteerölen unterscheiden sich die Braunkohlenteeröle dadurch, daß Steinkohlenteeröle in Dimethylsulfat löslich sind. Man schüttelt 1 ccm des zu prüfenden Öles mit 1½ ccm Dimethylsulfat. Braunkohlenteeröle lösen sich nur wenig, Petrolöle noch weniger, Steinkohlenteeröle dagegen vollständig (vgl. Chem. Revue 1907, 113). Zu beachten ist hierbei, daß Öle aus Tieftemperatur-Steinkohlenteer sich verhalten wie Petrol- oder Braunkohlenteeröle, und zwar sind sie in je höherem Maße unlöslich, bei je niedrigerer Temperatur die Erzeugung des Teeres stattfand.

**Prüfung, ob ein Braunkohlenteeröl chemisch behandelt war.** 1. Mit Schwefelsäure. Braunkohlenteeröle enthalten alle von Natur aus Pyridinbasen, die beim Behandeln mit Schwefelsäure herausgelöst werden. Man schüttelt also 10 ccm des zu prüfenden Öls mit 2 ccm 10 proz.  $H_2SO_4$ , zieht die Säure ab und übersättigt sie mit Natronlauge. Tritt hierbei Pyridingeruch auf, so war das Braunkohlenteeröl nicht mit Schwefelsäure behandelt worden. 2. Mit Natronlauge. Enthält das Öl viel Kreosot, etwa über 5%, so kann man annehmen, daß es gleichfalls nicht mit Natronlauge vorher behandelt war, während geringe Mengen, etwa 0,5 bis 2% Kreosot auch in sog. entkreosotierten Ölen vorkommen, da man den Prozeß selten bis zur vollkommenen Entkreosotierung treibt.

**Asphaltgehalt.** Braunkohlenteerdestillate sind zwar an sich frei von Asphalt, doch sind in den letzten Jahren, bedingt durch die Kriegsverhältnisse, oft Braunkohlenteeröle in den Handel gekommen, deren Viscosität durch Zusatz von Asphalt erhöht worden ist. Ferner enthalten manche Generatorsteere, auch Schieferegeneratorsteere, beträchtliche Mengen von Asphalt, die sekundär durch Oxydation des entstandenen, an sich asphaltfreien Teers im Generator entstanden sind. Man kann den Asphalt auf verschiedene Weise bestimmen. Eine technisch brauchbare Methode, die zwar nicht den reinen Asphalt zu bestimmen gestattet, wohl aber die Menge des Asphalts, der bei der Destillation

des Teers, wenn man nicht zur Trockne destilliert, zurückbleibt, ist die, daß man, wenn möglich im Vakuum oder mit Zuhilfenahme von Wasserdampf, die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Wie weit man dabei zu gehen hat, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. Man prüft am besten dadurch, daß man von Zeit zu Zeit mit einem Glas- oder Holzstabe in das Destilliergefäß fährt und eine Probe des Rückstandes herausnimmt und die Destillation unterbricht, wenn der Rückstand die erforderliche Härte erreicht hat. Schwelteere geben im allgemeinen keinen Asphaltückstand, sondern eine schmierige, an Paraffin reiche Masse; Generorteeere dagegen enthalten gewöhnlich wesentliche, teilweise recht beträchtliche Mengen von Asphalt. Besonders reich daran sind Teere aus Glashütten, da durch die Hitze der Generatorgase hier schon ein guter Teil der leichter flüchtigen Öle abgetrieben worden ist und sich der Asphalt im Rückstand angereichert hat. Ferner kann man den Asphalt bestimmen durch Fällungen mit Ätheralkohol nach Holde, oder durch Fällung mit Leichtbenzin.

**Untersuchung des Asphaltes selbst.** In verschiedenen Fabriken werden auch heute noch die Abgänge von der chemischen Reinigung der Braunkohlenteerdestillate, das sind Säureharze und Kreosotnatronlauge, vereinigt und die sich abscheidende Masse destilliert. Es destilliert dann das Kreosotöl und es hinterbleibt eine glänzende, spröde Masse, das Braunkohlenteerpech oder der Braunkohlenteerasphalt. Das gilt nur von der Aufarbeitung der Schwelteere, die ja an sich kaum Asphalt enthalten. Bei der Destillation von Generorteeeren selbst hinterbleibt dagegen direkt Asphalt. Gute Sorten von Braunkohlenteerpech bilden ein gesuchtes Material für die Fabrikation von billigen Eisenlacken, schlechte dagegen können so minderwertig in der Qualität sein, daß sie nur für Heizzwecke brauchbar sind. Man prüft solche Asphalte

1. auf ihren Aschengehalt durch Veraschen von 1 g im Tiegel. Guter Braunkohlenteerasphalt soll nur wenig Asche enthalten;

2. auf ihren Gehalt an Unlöslichem. Das geschieht durch Extraktion in einem Extraktionsapparat (Soxhlet, Graefe u. dgl., vgl. S. 305). Als Lösungsmittel verwendet man in der Regel Benzol, es sei denn, daß man die Löslichkeit des Asphaltes in einem besonderen Lösungsmittel, das etwa zur Lackfabrikation benutzt wird, feststellen will, in diesem Falle wird man mit dem betreffenden Lösungsmittel extrahieren. Es bestehen hinsichtlich der Lösungsfähigkeit zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln große Unterschiede. So zeigte nach Graefe (Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, S. 139) ein Braunkohlenteerpech, das sich vollständig in Benzol löst, bei Anwendung von Schwerbenzin als Lösungsmittel nur 27% Lösliches, bei Anwendung von Terpentinölen 93% und bei Verwendung von Petroleumäther nur 31% Lösbares;

3. auf seinen Schmelzpunkt. Dazu verwendet man am besten die Schmelzpunktsbestimmungsmethode nach Krämer-Sarnow (vgl. S. 294 Fig. 16).

Man schmilzt das zu untersuchende Material auf, taucht 6 bis 7 mm weite Glasrohre hinein, so daß sich eine Pechschicht von etwa 5 mm

Höhe darin sammelt, nimmt heraus und läßt erkalten. Dann gibt man 5 g Quecksilber darauf, dessen Volumen man ein für allemal mit derselben Pipette abmißt, um die Wägung zu vermeiden, und hängt die Röhrchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, das in einem zweiten, gleichfalls wassergefüllten, steht. Zugleich senkt man ein Thermometer so weit hinein, daß sich das Quecksilbergefaß in gleicher Höhe mit der Pechschicht befindet. Dann erhitzt man mit mäßiger Flamme so lange, bis die Pechschicht erweicht und von dem Quecksilber durchbrochen wird, die Temperatur, bei der dies geschieht, ist der Schmelzpunkt (vgl. Wendriner, Zeitschr. f. angew. Chemie 18, 622, 1946; 1905; Graefe, Chem.-Ztg. 30, 606; 1906).

4. Über die Unterscheidung des Braunkohlenteerpechs von anderen Pechen vgl. Chem. Ztg. 30, 606, 1906.

In neuester Zeit hat die Herstellung von Tieftemperaturteer einen solchen Aufschwung genommen, daß es angebracht ist, der Unterscheidung von Schwelteer und Tieftemperaturteer einige Worte zu widmen. Die Untersuchung des Tieftemperaturteers selbst kann in derselben Weise wie beim Schwelteer geschehen.

#### **Unterscheidung von Braunkohlenschwelteer von Braunkohlentieftemperaturteer (Urteer) und von Steinkohlenteer und Steinkohlenurteer.**

Wir können jetzt vier verschiedene Arten Teer unterscheiden, zwei nach der Art der Kohlen, aus denen sie gewonnen sind und hievon wieder je zwei je nach der Art des Schwelverfahrens und zwar, ob die Kohlen unter möglichster Schonung der Destillationsprodukte erzeugt wurden, oder ob sie einem gewissen Krackprozeß unterworfen wurden. Unter die letzteren haben wir zu rechnen den Braunkohlenschwelteer und die Steinkohlenteere, die in den gewöhnlichen Gasretorten, Koköfen und stehenden Gasretorten erzeugt wurden, zu den ersteren gehören die Teere, die aus Braunkohlen oder Steinkohlen bei sehr tiefer Temperatur erhalten wurden, darunter auch die Generatorsteere.

Gewöhnlicher Braunkohlenteer unterscheidet sich von Steinkohlenteer einmal durch das Fehlen des Gehalts an sog. freiem Kohlenstoff, der sich beim Verdünnen der Teere mit Benzol und Filtrieren der Lösung zeigt; dann sind auch die Destillate des Braunkohlenteers so gut wie nicht oder nur wenig löslich in der  $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Dimethylsulfat (vgl. Bd. I, S. 461), während sich die Steinkohlenteerdestillate in Dimethylsulfat auflösen. Komplizierter wurden in neuerer Zeit die Unterscheidungsmerkmale dadurch, daß die Tieftemperatursteere aufkamen, davon können die Steinkohlentieftemperatursteere sich den Braunkohlenteeren nähern, insofern, als sie viele aliphatische Kohlenwasserstoffe, darunter auch festes Paraffin, enthalten. Nach Fischer unterscheidet sich Braunkohlentieftemperaturteer von Steinkohlentieftemperaturteer dadurch, daß der Braunkohlenteer infolge seines großen Paraffingehalts butterartig fest ist, wohingegen der Steinkohlenteer bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist (vgl. gesammelte Abhandlung zur Kenntnis der Kohle Bd. III, S. 212). Ferner wurde

Steinkohlenurteer methoxylfrei (vgl. Bestimmung der Methoxylzahl nach Zeisel, Bd. IV, Abschnitt „Zellstoff und Zellstoffindustrie“), solche aus Braunkohlen methoxylhaltig gefunden. Ferner enthalten alle Teere, die nicht bei tieferer Temperatur hergestellt sind, Naphthalin. Man prüft auf Naphthalin in der Weise, daß man bei niederer Temperatur (mit Wasserdampf) die leichten Öle abtreibt und vom mitübergangenen Wasser abhebt. Bei naphthalinreichen Teeren wie gewöhnlichen Steinkohlenteeren erstarrt oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls im Eisschrank, das Öldestillat infolge Ausscheidung von Naphthalin (Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle II, S. 216). Bei Braunkohlenteer findet ein Erstarren infolge Naphthalinausscheidung nicht statt, da auch Schwelteere nach Erfahrung des Verfassers daran sehr arm sind. In der Praxis sammelt sich das Naphthalin in der Solarölfraction, etwa bei 150 bis 250° siedend, das davon etwa 2% zu enthalten pflegt, was auf den Braunkohlenteer etwa 0,1 bis 0,2% ausmacht. Um das Naphthalin abzuscheiden, übersättigt man die Fraction des Teers, die bei gewöhnlicher Temperatur etwa zwischen 150 bis 230° übergeht, mit Pikrinsäure, mit der das Naphthalin eine unlösliche Verbindung eingeht. Diese läßt man in der Kälte auskrystallisieren, wäscht mit Petroläther aus und treibt dann in schwach alkalischer Lösung (zur Zersetzung des Naphthalinpicrates) mit Wasserdampf ab. Der Wasserdampf nimmt das Naphthalin mit, das sich im Kühler abscheidet und durch seinen Schmelzpunkt und seinen Geruch identifiziert werden kann.

Weiter enthalten die Braunkohlentiefteerurteere im Gegensatz zu den Schwelteeren viele in Petroläther unlösliche Anteile. Fischer und Schneider (Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle III, S. 210) verfahren zu ihrer Bestimmung wie folgt: 50 g des zu prüfenden Teers werden in 100 ccm heißem Benzol gelöst, heiß filtriert und heiß nachgewaschen (zur Entfernung der mechanischen Verunreinigungen). Das Benzol wird dann abgetrieben, die letzten Reste unter Zuhilfenahme des Vakuums. Von den zurückbleibenden gereinigten Teeren werden 20 g mit 20 ccm Petroläther (Siedep. 35 bis 65°) versetzt und gut durchgerührt und dann durch ein gewogenes Filter filtriert. Der unlösliche, auf dem Filter zurückbleibende Anteil wird dann noch mit 20 ccm Petroläther gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Tiefterteere aus Braunkohle ergeben dabei über 30% in Petroläther unlösliche Anteile, andere Braunkohlenteere, die schon bei der Herstellung einer höheren Temperatur ausgesetzt waren, unter 10% in Petroläther unlösliche Anteile.

### Prüfung des Paraffins.

Von dem Paraffin der Braunkohlenteerfabriken kommt nur wenig in den Handel, da die Fabriken meist das Paraffin für ihre Kerzengießereien brauchen und sogar für diesen Zweck noch Paraffin hinzukaufen. Nur Spezialsorten, wie sehr hartes Paraffin oder Weichparaffin, werden in den Handel gebracht. Das im Handel befindliche Paraffin ist deshalb meist Petrolparaffin. Zur Prüfung des Paraffins auf seine Herkunft gibt

es verschiedene Wege, die zwar nicht mit absoluter Sicherheit, doch mit immerhin hoher Gewißheit anzeigen, ob ein Petrolparaffin vorliegt oder ein solches, das einem Schwelteer, sei es Braunkohlen- oder Schieferteer, entstammt. Ein solches Mittel ist die Jodzahl (vgl. S. 575). Petrolparaffine zeigen nach Untersuchungen von Graefe (vgl. Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, S. 108) Jodzahlen von 0,3 bis 2,92, Schwelparaffine solche von 3,3 bis 5,75. Einfach und schnell auszuführen ist eine Prüfung auf Angreifbarkeit durch Schwefelsäure. Man schmilzt im Dampfbade 1 bis 2 g Paraffin im Reagensglase auf und bringt dazu das gleiche Volumen reiner, gleichfalls im Dampfbad erwärmter Schwefelsäure. Schwelparaffine färben sich dabei sofort oder nach kurzem Stehen in der Wärme gelb bis braun, während Petrolparaffine farblos bleiben, höchstens färbt sich die Säure etwas braun. Dieses Verfahren gilt jedoch nur bei Vorhandensein von raffiniertem weißen Paraffin. Bei rohem Paraffin oder nur teilweise gereinigtem Paraffin haben Marcussen und Meyerheim das Verfahren der Bestimmung der Jodzahl in folgender Weise modifiziert. 100 g Paraffin werden in 300 ccm Äther unter Erwärmen gelöst und das Gemisch mit dem gleichen Volumen 96 proz. Alkohol versetzt. Das beim Abkühlen ausfallende Paraffin wird abgesaugt und das Filtrat durch Destillieren von Lösungsmitteln befreit, der Rückstand in 50 ccm Äther gelöst und mit 50 ccm 96 proz. Alkohol gefällt und das in der Kälte ausgefallene Paraffin (möglichst bei  $-20^{\circ}$ ) abgesaugt und abermals vom Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Ist der Rückstand sehr durch harzartige Körper verunreinigt, so zieht man ihn mit etwas Petroläther aus und verdampft dann den Petroläther. Von diesem nun bleibenden Rückstand bestimmt man die Jodzahl, die bei Petrolparaffinen 3 bis 12, bei Schwelparaffinen 18 bis 31 beträgt. Nach Angabe von Holde ersetzt man vorteilhaft den Äther bei der oben geschilderten Arbeitsmethode durch Chloroform.

**Bestimmung des Schmelzpunktes.** Die Bestimmung des Schmelzpunktes des Paraffins ist eine der wichtigsten Prüfungsmethoden. Einmal werden Paraffine um so höher bewertet, je höher ihr Schmelzpunkt ist, zum andern darf man zur Herstellung von Paraffinkerzen nur Paraffin von höherem Schmelzpunkt, in der Regel 52 bis  $54^{\circ}$ , verwenden, da die Kerzen sonst zu wenig stabil in der Wärme sind. Aus der großen Anzahl Methoden, die zur Ermittlung des Schmelz- oder besser Erstarrungspunktes des Paraffins dienen, seien nur einige herausgegriffen, die besondere Vorzüge aufweisen. Die besten Methoden sind die, die auf der Beobachtung der beim Erstarren des Paraffins freiwerdenden Schmelzwärme beruhen, wie die Methoden von Dalican, Finkener, Wolfbauer, Kissling und Shukoff. Wegen ihrer einfachen Arbeitsweise sei die Methode von Shukoff beschrieben. Man nimmt dazu ein doppelwandiges Glasgefäß von folgender Form (Fig. 9), das in der Regel luftleer gemacht worden ist, was aber nicht unbedingt nötig ist. Im Notfall kann man sich auch damit helfen, daß man ein dünnwandiges Musterfläschchen oder ein Reagensglas mit einem Kork in einem etwas weiteren Glasgefäß befestigt. Man füllt nun den Apparat

mit geschmolzenem Paraffin von einer Temperatur von etwa 60 bis 65° und setzt das Thermometer ein. Es überzieht sich sofort mit festem Paraffin. Man beobachtet nun, bei welcher Temperatur annähernd die Quecksilberkugel wieder blank wird, und merkt sich diese Temperatur als angenäherten Schmelzpunkt. Dann stellt man das Gefäß hin und wartet, bis das inzwischen weiter gestiegene Thermometer



Fig. 9.  
Schmelz-  
punkts-  
bestimmung  
nach  
Shukoff.

wieder gefallen ist, und zwar bis etwa 3° über den angenäherten Schmelzpunkt. Dann schüttelt man das Gefäß so lange, bis sich sein Inhalt trübt, stellt wieder hin und beobachtet den Quecksilberfaden, bis er stehen bleibt. Die Temperatur, bei der der Faden mindestens 5 Minuten lang stehen bleibt, ist der Schmelz- oder richtiger Erstarrungspunkt.

Diese Methode gibt die genauesten Resultate. Oft hat man aber nicht soviel Untersuchungsmaterial, wie dazu nötig ist (etwa 30 bis 50 g); in diesem Falle empfiehlt sich die Methode mit dem rotierenden Thermometer anzuwenden, wie sie oben S. 308 beschrieben wurde. Diese Methode hat den Vorzug, nicht nur wenig Material zu erfordern, sondern arbeitet auch sehr schnell; in 1 bis 2 Minuten ist eine Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt. Man kann auch den Erstarrungspunkt in der Capillare feststellen. — Es ist dies die Methode, wie sie in allen organischen Laboratorien zur Bestimmung des Schmelzpunktes von organischen Körpern verwendet wird, nur kommt man hier mit Wasser an Stelle von Schwefelsäure zur Füllung des Heizbades aus und zum andern bestimmt man nicht, wann das Paraffin klar wird, also den Schmelzpunkt, sondern den Punkt, bei dem es trübe und undurchsichtig wird, also den Erstarrungspunkt. Nachstehende Tabelle zeigt, wie sich die Ergebnisse der verschiedenen Methoden zueinander verhalten.

Berechnet	Shukoff	Betriebsmethode	
		mit gedrehtem Thermometer	in der Capillare
45,0	45,0	45,3	45,2
46,0	46,0	46,2	46,4
47,0	47,1	47,4	47,4
48,0	48,1	48,3	48,7
49,0	49,2	49,4	49,6
50,0	50,3	50,5	50,6
51,0	51,2	51,5	51,8
52,0	52,1	52,4	52,7
53,0	53,1	53,4	53,8
54,0	54,2	54,5	54,7
55,0	55,0	55,4	55,6

Das Untersuchungsmaterial war hierbei aus hartem und weichem Paraffin von bekanntem Schmelzpunkt zusammengemischt worden.

Sehr wichtig ist die Prüfung des Paraffins auf Farbe, Geruchlosigkeit, Transparenz und Ölgehalt. Für alle diese Kriterien lassen sich jedoch keine Normen angeben, da sie meist subjektiver Natur sind. Man kann nur verlangen, daß das Paraffin geruchlos ist, was bei Erdölparaffinen, die durch den Schwitzprozeß gereinigt sind, meist der Fall ist. Paraffine, die aus Braunkohlenteer stammen und die wenigstens teilweise durch Pressen mit Braunkohlenteerbenzin gereinigt wurden, zeigen oft noch einen schwachen Geruch nach Braunkohlenteerbenzin, der sie für manche Zwecke, namentlich in der Nahrungsmittelindustrie, wenig brauchbar sein läßt. Das Paraffin darf ferner keine oder doch nur geringe Mengen Schweröle enthalten; solche Ölmengen verraten sich schon durch opakes Aussehen des Paraffins, in manchen Fällen enthalten sie so viel Öl, daß Papier, in das das Paraffin eingeschlagen wird, schon nach kurzer Zeit Ölflecke zeigt; erwünscht ist ferner bei Paraffinen, die für Kerzen verwendet werden, daß sie ein möglichst weißes und transparentes Äußere zeigen. Ferner muß das Paraffin lichtbeständig sein, d. h. beim Stehen im Lichte nicht vergilben. Man prüft das Paraffin darauf, indem man es in Tafeln oder Stäbe gießt, zur Hälfte in schwarzes oder braunes Papier einschlägt, und dann einige Tage in die Sonne hängt. Aus dem Farbunterschied des bedeckten und des unbedeckten Teils schließt man dann auf die Lichtbeständigkeit.

Soll das Paraffin zur Herstellung von Paraffinkerzen gebraucht werden, so ist, wenn es sich nicht um eine schon bekannte Ware handelt, die Prüfung auf Stabilität in der Wärme erwünscht. Zwar gibt schon der Schmelzpunkt einigermaßen Aufschluß insofern, als höher schmelzende Paraffine im allgemeinen beständiger gegen deformierende Einflüsse der Wärme sind, als niedriger schmelzende; es bestehen aber hierin sogar bei Paraffinen von gleichem Schmelzpunkt Unterschiede (vgl. Chem.-Ztg. 28, 509; 1904). Paraffin ist bekanntlich kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von verschieden hoch schmelzenden Kohlenwasserstoffen. Je weiter die einzelnen Komponenten des Paraffins in ihrem Schmelzpunkt von dem Schmelzpunkt des Gemisches liegen, um so weniger stabil ist das Paraffin in der Wärme. Man kann die Komponenten durch ein Fällungsverfahren (Lösen in Tetrachlorkohlenstoff und fraktioniertes Ausfällen mit Alkohol) ermitteln, einfacher ist jedoch ein Verfahren, das sich direkt den Bedürfnissen der Praxis anschließt.

**Die Biegeprobe.** Man gießt einfach das zu prüfende Paraffin in die Formen der gebräuchlichsten Kerzen, das sind die sog. deutschen 8er Kerzen, die am Fuß 18 mm, am vorderen Ende 16 mm stark und 220 mm lang sind, und bringt die Kerze, nachdem sie mindestens 6 Stunden aus der Gießform herausgenommen und 3 Stunden in dem Versuchsraum sich befinden hat (wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Paraffins) bei 25° zur Biegeprobe. Die Kerze wird auf die Länge von 1 cm am unteren Ende in horizontaler Lage in eine Stativklemme eingespannt und in dieser Lage 1 Stunde sich selbst überlassen. Je weniger sich die Kerze verbogen hat, um so stabiler

war das Paraffin (Fig. 10). Man gibt die Neigung der Kerze von der horizontalen Lage in Millimetern an.

**Prüfung von Paraffingemischen.** Paraffine mischen sich untereinander und geben dabei, da sie im allgemeinen isomorph sind, ein Gemisch, dessen Schmelzpunkt sich aus dem Mittel der Schmelzpunkte und Menge der Komponenten berechnet, nach der Formel  $\frac{fa + f'b}{a + b}$ ,

wobei  $f$  und  $f'$  die Schmelzpunkte der Paraffine und  $a$  und  $b$  die angewandten Mengen bezeichnen. Anders ist es, wenn man dem Paraffin Stoffe zusetzt, die nicht mit dem Paraffin isomorph sind; hierbei wird dann der Schmelzpunkt heruntergedrückt und zwar nach dem Raoult-

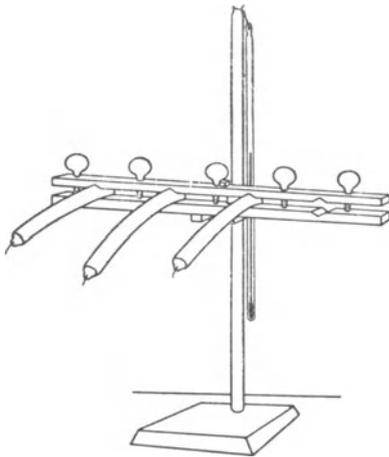


Fig. 10. Kerzenbiegeprobe.

Gefrierpunktgesetze. Dabei braucht aber keine Verminderung der Stabilität des Gemisches eingetreten zu sein, wie ja oft niedriger schmelzende Legierungen härter sind als die Einzelbestandteile der Legierungen. Ein solches oft gewähltes Mittel zum Zusatz ist das Stearin oder richtiger, ein Gemenge von Stearin mit Palmitinsäure, das im Handel unter dem Namen Stearin geht. Stearin ist in den Kompositionskerzen enthalten, es hat den Zweck, das Paraffin zu härten, und man kann für solche Kerzen auch Paraffin verwenden, das etwa einen Schmelzpunkt von  $50^{\circ}$  zeigt, gegenüber dem für Paraffinkerzen angewandten von etwa  $53^{\circ}$  Schmelzpunkt. Infolge des Krieges

hat man jedoch den Stearinzusatz zu Kompositionskerzen wesentlich eingeschränkt, da Stearin zu teuer war und für die Lichtausbeute aus einer gegebenen Menge Kerzenmasse keinen Vorteil bringt, da Stearin infolge seines Sauerstoffgehalts weniger Leuchtkraft zeigt als der Kohlenwasserstoff Paraffin. Verschiedene Stearin- und Paraffinsorten beeinflussen sich im Schmelzpunkt in der aus beifolgender Fig. 11 ohne weiteres hervorgehenden Weise. Man bestimmt die Menge des Stearins in einer Kerze durch Titration und kann das Ergebnis durch direkte Wägung des Stearins nachprüfen. Man verfährt dabei wie folgt: Man wiegt 10 g der zu untersuchenden Kerzenmasse ab, bringt sie mit 25 ccm Alkohol und 25 ccm destilliertem Wasser in ein Becherglas, schmilzt auf dem Dampfbad auf und titriert mit alkoholischer  $\frac{n}{2}$ - oder  $\frac{n}{10}$ -KOH-Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur Rotfärbung. Bei oft auszuführenden Untersuchungen kann man sich gleich eine alkoholische Lauge einstellen, von der jeder Kubikzentimeter bei der eingewogenen Kerzenmenge 1% Stearinsäure anzeigt. Dem entspricht bei den vor dem Krieg gebrauchten Stearinsorten etwa eine Lauge, die 21,2 mg KOH im Kubik-

zentimeter enthielt. Wenn man will, kann man das Resultat der Titration noch durch direkte Nachwiegung des Paraffins und des Stearins prüfen. Man hebt von der erkalteten titrierten Lösung den obenauf sitzenden Paraffinkuchen ab, schmilzt ihn mit heißem Wasser auf, um Reste von Seife zu entfernen, läßt wieder erkalten, trocknet das Paraffin und wiegt es. Die Seifenlösung versetzt man mit der mehrfachen Menge Wasser und säuert mit Salzsäure an; die sich abscheidende Stearinsäure wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, aufgeschmolzen, getrocknet und gewogen. Von dem Stearin und Paraffin bestimmt man die Schmelzpunkte entweder nach der Methode am rotierenden Thermometer, oder wenn die Menge nicht zureicht (bei geringem Stearinsäuregehalt), in der Capillare. Von der Stearinsäure kann man noch die Jodzahl bestimmen, um den Ölsäuregehalt zu ermitteln (vgl. S. 317), und das Paraffin mittels Schwefelsäure auf seine Herkunft prüfen, ob es sich um Schwelparaffin oder Erdölparaffin handelt.

Da Stearin, in großer Menge zugesetzt, dem Paraffin bzw. den daraus hergestellten Kerzen eine milchweiße Farbe verleiht, die aber nicht Selbstzweck ist, da das Stearin ja in erster Linie härtend wirken soll, hat man versucht, durch andere Mittel diese weiße Farbe zu verleihen, die aber die gute Wirkung des Stearins hinsichtlich Erhöhung der Stabilität nicht oder nur schwach zeigen. Als solche Mittel sind vorgeschlagen und angewandt worden: 1. Alkohol. Ein Alkoholzusatz verrät sich dadurch, daß eine abgewogene Menge Kerzenmasse beim

Durchblasen von Luft im aufgeschmolzenen Zustande eine Gewichtsabnahme von mehreren Prozent, der angewandten Menge Alkohol entsprechend, zeigt. 2.  $\beta$ -Naphthol. Dieser Zusatz verrät sich schon durch seinen angenehmen, fruchtartigen Geruch, ein Auszug der Kerze mit wässriger NaOH-Lösung (Schütteln in der Wärme) fluoresciert blauviolett und gibt auf Zusatz von Diazobenzolchlorid oder Diazobenzolsulfosäure einen roten Azofarbstoff. 3. Ferner sind vorgeschlagen worden Stearinsäureanilid und -amid, raffiniertes Montanwachs und Karnaubawachs. Hiervon käme heute höchstens noch das raffinierte Montanwachs in Frage, das man daran erkennt, daß die Kerze nicht nur eine Säurezahl, sondern auch eine Verseifungszahl zeigt. Wegen der Prüfung auf diese verhältnismäßig selten vorkommenden Zusätze sei auf die Originalliteratur verwiesen (Chem.-Ztg. 28, 95; 1904 und Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, S. 87).

**Prüfung der Kerzen auf Lichtstärke und Brennen.** Für das Brennen der Kerze kann man keine zahlenmäßig festzulegenden Normen aufstellen. Die Kerze darf bei wiederholtem Auslöschen und Wiederanbrennen nicht laufen, sie soll nicht rußen, der Docht darf sich nicht

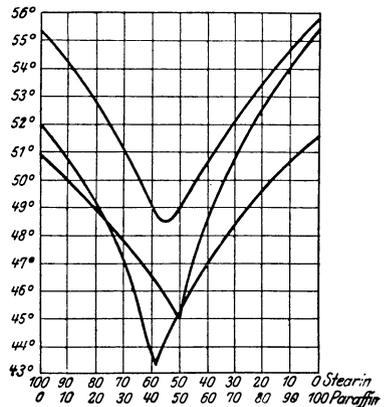


Fig. 11. Schmelzpunkt-diagramm von Stearin-Paraffinmischungen.

ringeln und nicht senkrecht in der Flamme stehen bleiben; er soll sich vielmehr aus der Flamme ausbiegen und verzehrt werden.

**Prüfung der Lichtstärke.** Die Prüfung der Lichtstärke kann nur mit Hilfe einer Normlampe (z. B. Hefnerlampe) geschehen. Man wiegt die zu prüfende Kerze, zündet sie im dunklen Zimmer an und photometriert von Zeit zu Zeit, addiert die einzeln gemessenen Lichtstärken zusammen und dividiert durch die Zahl der Beobachtungen. Die Kerze wird dann nach 1 oder 2 Stunden zurückgewogen und der Verbrauch bestimmt. Die Lichtstärke wird dann in bekannter Weise ausgerechnet (vgl. S. 123). Lichtstärke durch Verbrauch auf Stunden berechnet, gibt den Lichtwert. Nach Untersuchungen von Graefe brauchten verschiedene Paraffinkerzen 5,8 bis 6,6 g für Hefnerkerze und Stunde, Stearinkerzen etwa 50% mehr, Kompositionskerzen je nach dem Stearinsäuregehalt in der Mitte liegend.

Außer der Prüfung der eigentlichen Kerzenmasse kann es noch nötig werden, den Docht zu prüfen. Man verfährt in diesem Fall wie folgt: Es wird ein Stück Kerze aufgeschmolzen und der Docht aus der Masse herausgenommen und mit Chloroform oder Benzol ausgekocht und nach dem Trocknen gewogen. Das Gewicht des Dochtes wird auf 1 m Dochtlänge berechnet. Man prüft ferner, ob der Docht gebleicht war oder nicht, und zählt schließlich noch die Zahl der Flechten und die einzelnen Fäden. Um zu bestimmen, womit der Docht präpariert war, muß man ein längeres Stück verwenden, das man, nachdem man es durch Aufkochen mit reinem Benzol von etwa noch anhängender Kerzenmasse befreit hat, mehrmals mit destilliertem Wasser auskocht und das Extrakt qualitativ prüft. In der Regel wird zur Präparation verwendet: Schwefelsäure, Ammonphosphat, Ammonsulfat, Ammonnitrat und Chlorid, Borsäure. Untenstehende Tabelle gibt die Dimensionen einiger vielverwendeter Dochtsorten an.

Es wiegt von einigen vielgebrauchten Dochten 1 m:

fädig	flechtig	Garnnummer	Gramm
15	5	30	0,3
25	5	30	0,52
30	5	30	0,61
36	5	30	0,65
42	5	30	0,90
45	5	30	0,93
60	5	30	1,32
35	5	20	1,38

### Montanwachs.

Als Montanwachs kommt ein Extrakt aus Braunkohlen in den Handel, das man durch Extrahieren von getrockneter Braunkohle mit Lösungsmitteln (meist Benzol) gewinnt. Das Montanwachs stellt braune, kompakte Massen dar von muscheligem, manchmal splittrigem Bruch; es besteht teils aus freien, hochmolekularen Fettsäuren (Geocerinsäure, Montansäure), teils aus Estern solcher Säuren mit hochmolekularen Alkoholen; außerdem enthalten alle Montanwachssorten mehr oder weniger Harze, ferner Huminsäuren und andere Substanzen, deren

Natur noch nicht aufgeklärt ist. Es löst sich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, weniger in Äther und noch weniger in Alkohol. Es ist nicht unzersetzt flüchtig und zersetzt sich beim Destillieren in Paraffin, Öle und organische hochmolekulare Säuren. Das angenäherte Molekulargewicht ist etwa 700 (Braunkohle 1907, 222). Es dient zur Herstellung von Schuhcreme, Bohnerwachs, Phonographenwalzen und konsistenten Fetten, sowie zur Leimung von Papier. Seiner verschiedenen Anwendungsmöglichkeit entsprechend sind auch die Bewertungsmethoden verschiedener Art, und jede Industrie legt auf andere Eigenschaften Wert. Manche verlangen hohe Verseifungszahl, wie die Schuhcremefabrikation, manche geringen Harzgehalt u. dgl.

**Prüfung auf Unlösliches.** 10 g Montanwachs werden in feingepulvertem Zustande in eine gewogene und vorher getrocknete Extraktionspatrone gebracht und in einem Extraktionsapparat (Soxhlet, Graefe) so lange mit Benzol extrahiert, bis die Lösung farblos aus der Patrone abtropft. Die Patrone wird dann getrocknet und zurückgewogen; bei geringen Mengen Staub kann man auch den Staub mit dem Pinsel aus der Patrone herausnehmen und auf einem Uhrglas wiegen. Alle Verbraucher des Montanwachses verlangen wohl, daß das Montanwachs frei oder wenigstens arm sei an mechanischen Verunreinigungen, vor allem Kohlenstaub, der durch den Herstellungsprozeß beim Extrahieren der Kohle mit in das Wachs kommen kann.

**Asche.** 1 g des Montanwachses wird in einem Platintiegel oder einem Quarztiegel verascht und der Rückstand gewogen. Alle Montanwachssorten enthalten etwas Asche. Diese rührt nicht etwa nur von Verunreinigungen, z. B. Kohlenstaub, her, sondern ein Teil des Montanwachses ist schon in Form von Kalk- oder Magnesiaseifen in der Kohle enthalten. Die Seifen sind beim Lagern der Kohle in der Erde aus den Säuren des Montanwachses mit den Aschenbestandteilen der Kohle, vielleicht auch mit den Erdalkalien des Grundwassers, entstanden und gerade die besonders guten Sorten Montanwachs enthalten ziemlich viel Asche. So zeigte ein Bitumen, das aus reinem Pyropissit hergestellt war, nicht weniger wie 5,3% Asche, trotzdem in dem Montanwachs nichts Unlösliches oder Kohlenstaub enthalten war. Ein Gehalt an Kalk oder Magnesiaseife pflügt das Montanwachs höher im Schmelzpunkt zu machen.

**Schmelzpunkt.** Der Schmelzpunkt wird nach der Methode von Krämer und Sarnow (siehe S. 294) festgestellt. Man kommt in der Regel mit Wasser als Heizflüssigkeit aus, da der Schmelzpunkt gewöhnlich unterhalb 90° ist. Hat ein Montanwachs einen sehr hohen Schmelzpunkt, so prüft man die Asche auf zugesetzte Alkalien, wie Kalk, Baryt u. dgl., die namentlich früher manchmal zur Erhöhung des Schmelzpunktes zugesetzt wurden.

**Säure- und Esterzahl.** 1 g feinstgepulverten Montanwachses wird mit 25 ccm säurefreiem 96proz. Alkohol und 25 ccm Benzol oder Toluol versetzt und in einem Erlenmeyerkolben auf dem Dampfbade bis zum gelinden Aufkochen erwärmt. Man setzt dann etwas Phenolphthalein zu und titriert mit  $\frac{1}{2}$ - oder  $\frac{1}{6}$ -alkoholischer Kalilauge bis zur Rot-

färbung, kocht nochmals auf und setzt wieder Lauge zu, bis zur bleibenden Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Milligramm KOH gibt die Säurezahl an. Man nimmt zum Lösen nicht reinen Alkohol, sondern unterstützt die Lösung durch den Zusatz von Benzol oder Toluol, da Alkohol in der Wärme nur teilweise das Montanwachs löst, ein Teil sintert zusammen und entzieht sich so der Reaktion.

Die Esterzahl gibt an, wieviel Milligramm Ätzkali zur Zerlegung der Ester des Bitumens erforderlich sind. Man versetzt die Probe von der Säurezahl nach bleibender Rotfärbung mit 25 oder 50 ccm der alkoholischen Lauge und läßt 20 Minuten auf dem Dampfbad gelinde kochen. Inzwischen stellt man die Lauge auf n- oder  $\frac{2}{10}$ -Salzsäure ein und titriert mit der Säure bis zum Verschwinden der Rotfärbung die gekochte Lösung zurück. Aus der Differenz des Säureverbrauches ermittelt man den Ätzkaliverbrauch. Hat man oft Bitumen zu untersuchen, so stellt man zur Erleichterung der Rechnung die Lauge und die Salzsäure so ein, daß 1 ccm gerade 10 oder 20 mg KOH entspricht. Die Summe Säurezahl und Esterzahl gibt die Verseifungszahl. Es sei hier bemerkt, daß die Bestimmung der Säure- und Esterzahl keinen genauen Wert gibt, denn das Montanwachs enthält, sei es in Form von schwer spaltbaren Estern, sei es in Form von Säureanhydriden oder Lactonen, schwer verseifbare Anteile, denen man nur durch Verseifen mit größerem Alkaliüberschuß, womöglich unter Druck, beikommt. Da man bei der gewöhnlichen Arbeitsweise aber diesen schwer verseifbaren Anteilen in der Technik auch nicht beikommt, so gibt das eben beschriebene Verfahren doch Werte, die deshalb für die Praxis von Bedeutung sind.

**Harzgehalt.** Wie schon erwähnt, enthalten alle Montanwachssorten Harz, das für manche Verwendungszweige erwünscht, für andere wieder unerwünscht, ja sogar störend ist. Genau kann man das Harz auf folgende Weise entfernen: Man pulvert Montanwachs fein und digeriert es unter gutem Umrühren mit heißem Alkohol und wiederholt das Verfahren mehreremals. Es geht dann das Harz und ein Teil des Waxes in Lösung, ein anderer Teil, der u. a. auch die Huminsäuren enthält, bleibt ungelöst. Die alkoholischen Auszüge stellt man zum Erkalten hin; es scheidet sich dann das Wachs ab, das abfiltriert wird und beim Verdampfen des filtrierten Alkohols hinterbleibt dann das Harz. Diese Methode ist zwar recht genau, aber auch ziemlich umständlich und infolge der schlechten Filtrierbarkeit des sich in schleimiger Form absondernden Waxes nicht sehr bequem. Man kann sie dadurch vereinfachen, daß man das feingepulverte Montanwachs bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzol oder Toluol mehrmals auszieht und die Lösung eindampft. Das Harz ist aber dann immer mit gewissen Mengen Wachs verunreinigt. Graefe verfährt deshalb so, daß er 1 g des sehr fein gepulverten Montanwaxes in einem kleinen Schüttelzylinder oder Reagensglas mit 5 ccm Äther 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur schüttelt, absetzen läßt, den Äther so gut wie möglich vom Bodensatz ab und in eine gewogene Schale gießt und das Verfahren mit 5 ccm Äther nochmals wiederholt. Die beiden Ätherauszüge geben ungefähr

den Harzgehalt an. Das Verfahren arbeitet schnell und mit geringem Verbrauch an Montanwachs und Lösungsmitteln. Es gibt Montanwachssorten, die fast ganz aus Harz bestehen, namentlich in der jüngsten Zeit sind solche Produkte aus gewissen Kohlen gewonnen worden. Wegen ihres hohen Harzgehaltes hat man sie Erdharze genannt; sie spielen aber quantitativ gegenüber dem normalen Montanwachs keine Rolle.

Nachstehend sind einige Analysen von Montanwachssorten angegeben.

	Aus Pyropissit hergestellt			Erdharz	
	I	II	III	IV	V
Schmelzpunkt . . .	86	98	83	80	79
Asche. . . . .	0,62%	5,3%	0,4%	Spuren	0,06%
Unlöslich in Benzol	0,94 „	0 „	Spuren	0	0,5 „
Säurezahl . . . . .	29,8	32,8	28,6	24,4	39,2
Esterzahl . . . . .	56,0	72,8	33	7,6	65,52
Verseifungszahl . .	85,8	105,6	61,6	32,0	104,72
Harzgehalt . . . . .	nicht ermittelt	nicht bestimmt sehr gering	40,4%	70%	29,0

# Mineralöle.

(Erdöl, Benzin, Leuchtöl, Gas-, Heiz-, Treiböle usw., Paraffin, Asphalt und dgl.)

Von

Prof. Dr. D. Holde,  
gemeinschaftlich mit Dr. G. Meyerheim.

## Abkürzungen chemisch- und physikalisch-technischer Ausdrücke <sup>1)</sup>.

Schm. = Schmelzpunkt.	HK = Hefnerkerze.
$d$ = Spezifisches Gewicht.	$\alpha$ = Wärmeausdehnungs- koeffizient.
$n$ = Brechungsquotient.	$[\eta]$ = absolute Zähigkeit (im C. G. S.-System).
ep = Erstarrungspunkt.	$(\eta)$ = spez. Zähigkeit.
Tr. = Tropfpunkt.	E = Englergrad.
Kp. = Siedepunkt.	$\kappa$ = Spezifisches elektrisches Leit- vermögen.
fp = Flammpunkt (Entflammungs- punkt der Dämpfe eines Öles).	$w$ = Spezifischer elektrischer Widerstand.
Bp. = Brennpunkt (Entzündungs- punkt einer Flüssigkeit).	h = Stunde.
O.T. = Offener Tiegel.	min = Minute.
P.M. = Pensky-Martens-Apparat.	s = Sekunde.
J.-Z. = Jodzahl.	cal = Kalorie.
S.-Z. = Säurezahl.	kcal = Kilokalorie.
V.-Z. = Verseifungszahl.	A = Ampere.
$r$ = Verdampfungswärme.	V = Volt.
$Q$ = Wärmemenge.	$\Omega$ = Ohm.
$c$ = spezifische Wärme.	
$H$ = Heizwert.	

Alle Temperaturen sind in Celsiusgrad ausgedrückt.

Die spezifischen Gewichte sind, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, bei  $+15^\circ$ , bezogen auf Wasser von  $+4^\circ$ , angegeben.

---

<sup>1)</sup> z. T. entsprechend den Angaben des A.E.F. (Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen vgl. Bd. I Tafel 23 des Anhangs); K. Scheel, D. Mechanikerztg. 1915, S. 171.

## Erdöl und aus diesem gewonnene Produkte: Benzin, Leuchtöl, Gas-, Heiz-, Treiböl usw., Paraffin, Asphalt u. dgl.

### A. Erdöl.

Roherdöl ist gewöhnlich dunkel, bräunlich bis schwarz gefärbt, vereinzelt, z. B. in Pennsylvanien, auch hellgelb bis rötlichbraun. Durchschnittlich steigen mit der Intensität der Färbung das spez. Gewicht und Asphaltgehalt der Erdöle.

In Europa sind zwei Haupttypen zu unterscheiden: Naphthenreiche russische Öle mit einem Paraffingehalt unter 1% enthalten gewöhnlich wenig niedrig siedende Anteile (Benzin und Leuchtpetroleum), dagegen viel hochsiedendes, schwer erstarrendes Schmieröl (hierher gehören auch einzelne galizische und schweres Wietzer Erdöl); naphthenärmere Erdöle mit einem Paraffingehalt von 3 bis 8% enthalten gewöhnlich erhebliche Mengen Benzin, Leuchtöl und leichtes, dünnflüssigeres Schmieröl. Als Ausnahme von dieser Regel enthält z. B. Bustenariöl trotz sehr geringen Paraffingehalts erhebliche Mengen an Benzin (25%), ebenso fallen unter diese Klassifikation nicht californische, Wyoming- und viele Kansasöle. Die in Deutschland (Hannover) gewonnenen Erdöle sind meistens tiefbraunschwarz und ziemlich dickflüssig; das schwere Wietzer Öl ( $d = 0,943$  bis  $0,952$ ) enthält etwa 10% Petroleum, der Rest ist Schmieröl und reichlich Asphalt; Wietzer Leichtöl ( $d = 0,880$  bis  $0,882$ ) enthält etwa 2% Benzin, 30% Petroleum und 3% Paraffin (vgl. auch Offermann, Das nordwestdeutsche Erdölvorkommen). Russisches Erdöl bildete früher das Hauptrohmaterial für die Gewinnung der leichteren und schwereren Maschinenöle, amerikanisches, galizisches (Boryslaw und Tustanowice) und rumänisches Erdöl von Campina das Hauptmaterial für die Herstellung von gutem Kerzenparaffin, von Leuchtpetroleum und Benzin. Auch neuerdings erbohrt persisches Erdöl ist benzin- und leuchtöl- und z. T. auch paraffinreich. Eine bedeutende Rolle spielt im Inland heute das aus Texas eingeführte, hauptsächlich auf Schmieröl verarbeitete Erdöl.

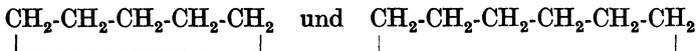
Die aus Schwel- und Tieftemperaturteeren aus Braunkohle und bituminösem Schiefer hergestellten Kerzen- und Weichparaffine sowie technischen Öle dienen als Ersatz für Erdölprodukte<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Über den Bereich der Bezeichnung „Mineralöl“, die bislang in erster Linie für Erdöl und die aus ihm, Erdwachs und Naturasphalt erhaltenen Destillate und Raffinate, sowie für Kondensate aus Erdgas, in weiterem Sinne aber auch für die gleichen oder ähnlichen Zwecken dienenden Schiefer- und Braunkohlenteeröle vielfach benutzt wurde, ist ein Streit ausgebrochen, der im wesentlichen auf einen Qualitätsstreit hinauskommt. Köttnitz (Petroleum 17, 1121, 1921) empfiehlt, alle aus irgendwelchen Teeren gewonnenen Öle wegen ihrer von Produkten aus Erdöl, Erdwachs und Erdgas abweichenden geringeren Eigenschaften als Teeröle zu bezeichnen. Der Vorschlag wird sich nur für diejenigen Produkte durchführen lassen, welche ihre Herkunft nach ihren analytischen Eigenschaften verraten, nicht aber für bessere Produkte.

Die meisten, aus amerikanischem, galizischem und rumänischem Erdöl hergestellten Schmieröle haben einen höheren (nahe bei 0° liegenden) Erstarrungspunkt als russische Öle. Einige galizische Öle, z. B. von Grosno, sowie ein großer Teil der rumänischen Öle, nämlich Bustenari-, Moreni- und Tintea-Öl, liefern ebenfalls kältebeständige, viscose, genügend hoch entflammende Schmieröle für Maschinen, Eisenbahnwagen usw. Für Dampfzylinderschmierung haben sich die sehr schwerflüssigen oder salbenartigen amerikanischen Zylinderöle in erster Linie bewährt (siehe „Mineralschmieröle S. 447.“). Aus Erdöl werden ferner Motorentreiböle, Transformatorenöle, Vaseline, Heizöl (Masut) und aus den Rückständen Goudron, Asphalt, Elektrodenkoke usw. gewonnen.

### Chemische Zusammensetzung.

Die rohen Erdöle bestehen, abgesehen von den in ihnen vorkommenden sauerstoff- und schwefelhaltigen Harzen sowie stickstoffhaltigen Nebenbestandteilen, aus verschiedenen hoch siedenden Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Naphthenreihe. Meistens in geringerer Menge finden sich auch aromatische Kohlenwasserstoffe — Benzol und höhere Homologe — und Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Bindungen in verschiedenen Erdölen. Einzelne Erdöle, z. B. californisches und Borneoöl, enthalten aber beträchtliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe; diese finden sich z. B. auch im unraffinierten Bustenarileuchtöl in erheblicher Menge. Benzin, Leuchtpetroleum, Gasöl und Paraffin bestehen bei amerikanischem, d. h. pennsylvanischem Erdöl, soweit es sich nicht um gekrackte Produkte mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen handelt, vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe  $C_nH_{2n+2}$ , bei russischem Erdöl aus sog. Naphthenen. Letztere sind als methylierte etc. Derivate cyclischer Polymethylene, z. B. von



aufzufassen und werden als Methylpenta-, Methylhexa-, Dimethylhexamethylen usw. bezeichnet. Sie sind mit hydrierten Benzolen bzw. Homologen des hydrierten Benzols identisch. Die hochsiedenden Anteile sind im wesentlichen Polynaphthene mit 2 und mehr Naphthenmolekülen (vielleicht Hydrodiphenyle). Die Naphthene reagieren nicht mit Permanganat, konz. Schwefelsäure, werden aber von Chlor und Brom, sogar von verdünnter Salpetersäure, wenn auch nur schwierig, substituiert. Konz. Salpetersäure verwandelt Hexanaphthen in Adipinsäure, Pentamethylen in Glutarsäure. Die Hauptträger der Viscosität der Schmieröle sind nach Marcusson (Chem.-Ztg. 35, 729; 1911 und 37, 565; 1913) die Polynaphthene, die in den Maschinenölen, besonders den zähflüssigen russischen, überwiegen; Paraffinkohlenwasserstoffe, Olefine und ungesättigte Naphthene sind weniger viscos. Die festen Anteile der Erdöle bestehen, soweit es sich um krystallinische Paraffine handelt, aus normalen Grenzkohlenwasserstoffen, soweit es sich um amorphe ceresinartige Produkte handelt, aus Isoparaffinen (Marcusson, Chem.-Ztg. 39, 613; 1915). In den deutschen, galizischen

und rumänischen Erdölen finden sich je nach dem besonderen Fundort Öle, in welchen mehr Kohlenwasserstoffe der Methanreihe vorherrschen, und solche, in denen die Naphthene überwiegen. Als Nebenbestandteile finden sich in manchen Erdölen (besonders reichlich im Texasöl) von der Verwesung der marinen Tierreste, dem wahrscheinlichen Ursprungsmaterial des Erdöls, herrührende Hydrochinolinbasen, ferner sulfidartig gebundener Schwefel (letzterer besonders reichlich im Ohioöl), sauerstoff- und schwefelhaltiger Asphalt. Die Kohlenwasserstoffe des Texasöles gehören hauptsächlich zu der Reihe  $C_nH_{2n-2}$ , die sich von einem doppelten Polymethylenring ableitet; im Ohioöl finden sich Glieder der Reihen  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$  und  $C_nH_{2n-4}$ . In dem Erdöl von Santa Barbara-County wurden sogar Glieder der Reihe  $C_nH_{2n-8}$  gefunden, die sich durch sehr hohes spez. Gewicht und große Zähflüssigkeit auszeichnen.

Die gesättigten festen Paraffine, die man früher für unangreifbar durch Oxydation hielt, sind zwar gegen Permanganat und conc. Schwefelsäure indifferent, dagegen werden sie beim Erhitzen auf  $150^\circ$  unter Sauerstoff- oder Luftdurchleiten mit und ohne Katalysatoren unter teilweiser Aufspaltung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Fettsäuren, Ketone und Ester übergeführt (s. d. Arbeiten von David Fanto u. Co., Bergmann, Kelber, A. Grün u. a.).

Tabelle 1. Erdölanalysen.

Erdöl von	% C	% H	% O	% S	% N
Grossny 0,906 . . . . .	86,41	13,00	0,4	0,1	0,07
Beaumont, Texas . . . . .	85,05	12,30	—	1,75	—
Pennsylvania . . . . .	86,06	13,89	—	0,06	—
Findley, Ohio . . . . .	84,57	13,62	0,98	0,72	0,11
Bustenari (Prahowa) . . . . .	86,30	13,32	—	0,18	—

Der Kohlenstoffgehalt der Erdöle verschiedener Herkunft schwankt von 79,5 bis 88,7%, der Wasserstoffgehalt von 9,6 bis 14,8%, der Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 6,9%, der Stickstoffgehalt von 0,02 bis 1,7%, der Schwefelgehalt von 0,01 bis 2,2%.

Die meisten Erdöle drehen die Polarisationsebene, ein Umstand, der auf die Entstehung des Erdöls bzw. Teilen desselben aus organisierter Materie hinweist. Die Gegenwart von Stickstoffbasen in manchen Rohölen deutet auf Abbauprodukte von Eiweißstoffen hin, die aus dem Urmaterial (Tierleiber) stammen.

Zur Kennzeichnung bzw. Abscheidung bestimmt charakterisierter Stoffgruppen aus Erdölen dienen folgende wissenschaftliche Methoden:

1. Carbonsaure Bestandteile (Naphthensäuren) werden durch verdünnte Sodalösung, Phenole durch verdünnte Natronlauge,
2. Stickstoffverbindungen (Homologe des Pyridins usw.) durch verdünnte Mineralsäure abgeschieden.
3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe sowie aromatische Verbindungen werden durch konz. Schwefelsäure, durch rau-

chende Salpetersäure bei  $-10^{\circ}$  oder durch flüssige schweflige Säure absorbiert (S. 356), bezw. aromatische Kohlenwasserstoffe durch ein Gemisch von 1 T.  $\text{HNO}_3$  ( $43^{\circ}$  Bé) und 2 T. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Mononitroverbindungen übergeführt (S. 358), ferner werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe durch Quecksilberacetat (S. 358) gebunden und bestimmt. Auch Dimethylsulfat löst nach Valenta (siehe S. 356) aromatische Kohlenwasserstoffe bei Zimmerwärme leicht auf, während solche mit offener Kette darin unlöslich sind.

4. Ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe werden durch die Nastjukoffsche Probe (S. 355) abgetrennt.
5. Feste Paraffinkohlenwasserstoffe werden nach S. 352 isoliert.
6. Die verharzten helleren, rötlich- bis dunkelbraunen Stoffe lassen sich durch Filtration der Erdöle über Knochenkohle oder Fullererde, welche die verharzten Bestandteile adsorbieren, aber nach Herauslösen des Öls mit Benzin die Harze an Benzol oder Chloroform wieder abgeben, abscheiden.
7. Die harzartigen, weicheren und härteren Asphaltstoffe können mit den nach 6. abgetrennten Harzen oder für sich nach den S. 350 ff. beschriebenen Verfahren mit Benzin, Alkohol-Äther, Essigester u. dgl. abgetrennt werden.

#### Spezifisches Gewicht ( $d$ ).

Die Bestimmung von  $d$ , und zwar im entwässerten Öl, dient bei reinen Erdölprodukten hauptsächlich zur Klassifizierung von Erzeugnissen bekannter Herkunft, zur schnellen Prüfung gleichmäßiger Öllieferungen, sowie als Identitätsprobe, bei sonstigen Ölen neben anderen Eigenschaften auch zur Prüfung der Reinheit. Bei Ölen, welche nach Gewicht gehandelt, aber mehr nach Volumen ausgenutzt werden, z. B. bei Schmierölen, ist ein niedrigeres  $d$  günstiger.  $d$  schwankt bei rohen Erdölen zwischen 0,730 und 1,016, so hat pennsylvanisches Öl  $d = 0,730$  bis 0,880, schweres Wietzer Öl 0,943 bis 0,952, Bakuöl 0,882, Ohioöl 0,887, ostgalizisches Öl 0,870, Texasöl 0,90 bis 0,97, californisches Öl bis 1,01, persisches 1,016. Niedriges  $d$  deutet auf hohen Gehalt an Benzin und Leuchtöl, hohes  $d$  dagegen auf einen größeren Prozentsatz hochsiedender Fraktionen und Asphalt.

Benzinfreie Öle werden durch längeres Erwärmen und Dekantieren des über dem abgesetzten Wasser befindlichen Öles, erforderlichenfalls unter Umschütteln mit Chlorcalcium und Filtration im Heißwassertrichter, benzinhaltige Öle nur durch letztere Behandlungsweise bei Zimmerwärme entwässert.

Normal-Ölaräometer (amtlich geeicht, mit Thermometer versehen) für Mineralöle sowie flüssige Fette und Wachse bei Vorhandensein genügender Ölmengen und nicht zu großer Zähflüssigkeit.

Das längere Zeit im Versuchsraum gehaltene Öl wird in 5 bis 6 cm weite, 50 cm hohe Glaszylinder, welche auf einem mit 3 Stellschrauben versehenen Brett stehen, gefüllt. Man läßt die Aräometer langsam in das Öl hinabgleiten und liest etwa  $\frac{1}{4}$  h danach die Öltemperatur und

bei frei schwebender Spindel  $d$  in der Höhe des ebenen Spiegels ( $a$ , Fig. 1) der Flüssigkeit, bei dunklen Ölen am oberen Wulstrand  $b$  ab und addiert im letzteren Falle 0,0015 oder 0,0010 zu dieser Zahl, je nachdem die Papierskala der Spindel kürzer oder länger als 16 cm ist.

Die Ablesungen werden auf  $+15^\circ$  (für Eisenbahnöle auf  $+20^\circ$ ) umgerechnet; für je  $1^\circ$  Differenz der Versuchstemperatur gegen 15 bzw.  $20^\circ$  werden die Korrekturen (für Mineralschmieröle 0,00068) addiert oder subtrahiert, je nachdem die Versuchstemperatur oberhalb oder unterhalb der Normaltemperatur liegt. Allgemein ist  $d_2 = d_1(1 + \alpha t_1)/(1 + \alpha t_2)$ , d. h. für  $1^\circ$  ist die Korrektur für verschiedene Öle mit genügender Genauigkeit das Produkt aus  $d$  und  $\alpha$ .

Beispiel: Abgelesenes Gewicht bei $17,5^\circ$ . . . . .	0,9010
Korrektur für Niveauablesung . . . . .	+ 0,0010
„ „ „ Temperatur $2,5 \cdot 0,00068$ . . . . .	+ 0,0017
$d$ bei Normaltemperatur von $15^\circ$	0,9037

Die Korrekturen für Benzin, Petroleum usw. sind jeweils bei den betreffenden Stoffen angegeben (siehe S. 362, 379 usw.).

Kleine Aräometer für kleine Ölmengen (Genauigkeit bis zur 3. Dezimale). Die etwa 16 cm langen Aräometer sind in ganzen Sätzen ( $d = 0,640$  bis  $0,940$ ) zu beziehen; sie werden in kleinen Zylindern in das Öl eingetaucht und besitzen keine Thermometer; die Öltemperatur ist daher besonders zu messen. Versuchsausführung wie vorstehend.

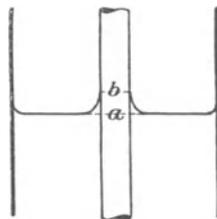


Fig. 1. Aräometerablesung.

Pyknometer. Bei kleinen Ölmengen, bei dickflüssigen Ölen und für genauere Bestimmungen (Fehler 0,0001 bis 0,0004) benutzt man Pyknometer (Fig. 2) von genau  $10 \text{ cm}^3$  Fassungsraum bei  $15^\circ$  (z. B. nach Dr. Göckel, Berlin), die bei genauer Konstruktion jede Rechnung ersparen.  $d$  ist dann der 10. Teil des absoluten Gewichtes der Ölfüllung.

a) Für Mengen von wenigstens 10 g Öl: Man bestimmt zunächst das Leergewicht des Pyknometers abzüglich des Gewichtes der im Pyknometer befindlichen Luft (12 mg) und das Gewicht des mit ausgekochtem, destilliertem Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Pyknometers. Das auf  $+4^\circ$  umgerechnete Gewicht des Wassers ergibt das Volumen ( $10 \text{ cm}^3$ ) des Pyknometers.

Das mit Öl gefüllte Pyknometer läßt man in einer mit Filz umwickelten, mit Wasser von Zimmerwärme gefüllten flachen Schale Zimmertemperatur annehmen und setzt dann das Thermometer fest ein, wobei das Pyknometer nur am Hals anzufassen ist. Nach Ausgleichung der Temperatur, wobei nötigenfalls durch Auftropfen von Öl auf das Steigrohr für dessen vollständige Füllung gesorgt wird, nimmt man das Gefäß schnell, ohne es am Bauch anzufassen, aus dem Bade heraus, entfernt

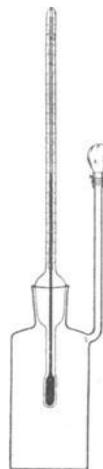


Fig. 2. Pyknometer.

den Überschuß an Öl von der Capillare, setzt die Glaskappe auf, trocknet mit einem leinenen Lappen nach Abspritzen mit Benzol ab, wägt und rechnet  $\bar{d}$  auf  $15^\circ$  nach dem Beispiel von S. 331 um. Zur Ersparung jeder Umrechnung, besonders bei Ölen mit unbekanntem Ausdehnungskoeffizienten, hält man das Wasserbad auf genau  $15^\circ$  und schließt das Pyknometer durch die Kappe, wenn auch das Thermometer im Öl  $15^\circ$  anzeigt.

Die salbenartigen, erst oberhalb  $20^\circ$  flüssigen Zylinderöle erwärmt man vor dem Einfüllen und hält sie im Wasserbad von etwa  $22$  bis  $25^\circ$  auf konstanter Temperatur, oder man arbeitet bei Zimmerwärme nach der unten angegebenen Mischmethode mit Benzol. Bei Bestimmung von  $\bar{d}$  im Pyknometer bei Temperaturen von  $30^\circ$  und darüber ist noch die Ausdehnung des Pyknometergefäßes zu berücksichtigen. Das Volumen des Gefäßes bei  $t_2^\circ$  ist

$$v = \frac{p_1}{s_1} [1 + \alpha (t_2 - t_1)],$$

wenn  $p_1$  und  $s_1$  das absolute bzw. spez. Gewicht der Wasserfüllung bei  $t_1^\circ$  und  $\alpha$  der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases ( $0,000025$ ) ist.

Luftblasen im Öl läßt man an der Oberfläche sich sammeln und entfernt sie durch Annäherung eines erwärmten Glasstabes. Steigen sie nicht freiwillig oder nur sehr langsam hoch, so erwärmt man das Gefäß  $\frac{1}{2}$  h lang im Trockenkasten auf  $50^\circ$  und kühlt nach der Entfernung der aufgestiegenen Blasen, unter Nachfüllung von etwas Öl wieder auf die gewünschte Temperatur ab.

b) Für sehr kleine Mengen Öl. Bei sehr kleinen, zur Füllung kleiner Pyknometer nicht ausreichender Ölmengen füllt man die Pyknometer bis kurz unter den Steigrohransatz mit Wasser, wägt, füllt mit Öl auf und setzt das Thermometer so ein, daß kein Wasser in den Hals oder das Steigrohr eindringt. Nach Säuberung der Außenwände des Pyknometers wird dieses wieder gewogen. Wasser und Öl müssen auf konstanter Temperatur gehalten sein.

Zieht man die im Pyknometer enthaltene Menge Wasser  $w_1$  vom „Wasserwert“ des Pyknometers ab, so erfährt man diejenige Wassermenge  $w_2$ , welche von der kleinen Ölmenge  $O$  verdrängt wird. Es ist alsdann  $\bar{d} = O/w_2$ . Die Umrechnung auf  $+15^\circ$  geschieht in der oben beschriebenen Weise.

Bei kleinen Mengen von Steinkohlenteeröl oder -pech, welche schwerer als Wasser sind, gießt man die Substanz auf den Boden des Gefäßes, wägt alsdann, füllt das Gefäß mit Wasser ganz voll und wägt wiederum nach dem Abtrocknen des gefüllten Gefäßes. Die Berechnung erfolgt wie vorstehend.

Statt der Differenzmethode mit Wasser kann man auch das Öl mit dem gleichen Volumen Benzol mischen und dann bei  $15^\circ$  das spez. Gewicht bestimmen. Dann ist

$$D = 2M - N;$$

darin bedeutet  $D$  das gesuchte spez. Gewicht des Öls,  $M$  das der Mischung,  $N$  das des Benzols.

Anstelle der jetzt sehr teuer gewordenen, mit eingeschliffenem Thermometer versehenen Pyknometer kann man auch kleine, nur mit aufgeschliffenem Steigrohr versehene in beliebigen Größen erhältliche Pyknometer benutzen, die man leer trocken wägt, dann mit Öl gefüllt in einem einfachen Wasserbad (flacher Steingutschüssel oder dergl.) einige Zeit auf konstanter Temperatur hält und nach dem Abtrocknen zur Wägung bringt.

Alkoholschwimmethode für sehr geringe Mengen in verdünntem Alkohol unlöslicher Öle (z. B. Mineralschmieröl, fettes Öl, nicht aber Ricinusöl oder benzin- und leuchtölhaltiges Erdöl) oder feste Fette oder Wachse wie Talg, Walrat usw.

Man probiert durch vorsichtiges Eintropfenlassen des Öles bzw. geschmolzenen Fettes in einige Alkohole von verschiedenen spez. Gewichten aus, zwischen welchen Zahlenwerten das gesuchte  $d$  liegt. Hierauf gießt man zu dem Alkohol, dessen  $d$  dem des Fettes am nächsten liegt, unter Umrühren mit dem Thermometer so lange sehr verdünnten bzw. starken Alkohol, bis ein Tropfen der Substanz weder an die Oberfläche steigt noch zu Boden fällt.  $d$  dieses Alkohols, mittels Pyknometer oder Mohrscher Wage ermittelt, ergibt  $d$  des Stoffes bei der Versuchstemperatur. Luftbläschen im Fett und im Alkohol sind zu vermeiden. Für Öle mit  $d > 1$  benutzt man Salzlösungen.

Bestimmung bei hoher Temperatur (z. B.  $100^\circ$ ) für vaselineartige oder festere, beim Erwärmen homogen bleibende Stoffe (z. B. Paraffin, Ceresin, Wachs usw.) mittels des Sprengelschen Pyknometers (Fig. 3) oder der Westphal'schen Wage mit einem entsprechend hergerichteten Senkkörper, dessen Thermometer bis  $105^\circ$  reicht (Fig. 4).

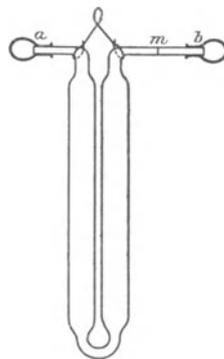


Fig. 3.  
Sprengelsches  
Pyknometer.

a) Das Sprengelsche Pyknometer (Fig. 3) wird bis zur Marke  $m$  mit Wasser von Zimmerwärme gefüllt und nach Verschluss mit zwei eingeschliffenen Glaskappen gewogen; aus dem Gewichte des Wassers wird dasjenige des Wassers von  $4^\circ$  berechnet und hieraus das Volumen des Pyknometers bei  $100^\circ$  unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases. Hierauf wird das getrocknete Pyknometer durch Einsaugen des geschmolzenen Fettes in  $b$  gefüllt und so lange im siedenden Wasserbad erhitzt, bis das Fett sich nicht weiter ausdehnt. Dann tupft man bei  $a$  so viel Fett ab, bis es in  $b$  genau bei Marke  $m$  steht, setzt die Glaskappen auf, läßt das Rohr erkalten und wägt es nach der Reinigung der äußeren Wandung. Der Quotient aus der bei  $100^\circ$  das Pyknometer bis zu  $m$  ausfüllenden Ölmenge und dem bei  $100^\circ$  ermittelten Volumen des Pyknometers ergibt  $d$  des Öles.

b) Westphal - Mohrsche Wage (Fig. 4). Das in einem 2 cm weiten Reagensglas befindliche Fett, in welches der Senkkörper der Mohrschen Wage gemäß Figur eintaucht, wird durch ein kochendes Wasserbad

auf 98 bis 100° erhitzt. Wenn der Zeiger der Wage bei konstanter Temperatur des Fettes nach beiden Seiten gleich ausschlägt, wird  $d$  an den Ausgleichsgewichten abgelesen. Der Gebrauch der Mohrschen Wage muß als bekannt vorausgesetzt werden.

Pyknometer von Gintl (Fig. 5) dient zur Bestimmung von  $d$  bei Zimmerwärme bei inhomogen schmelzenden Fetten, z. B. konsistenten Fetten u. dgl.

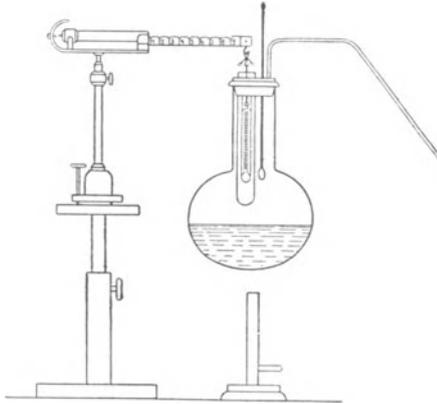


Fig. 4. Westphalsche Wage.

Das unten geschlossene Gläschen von etwa 8 mm Durchmesser und 20 mm Höhe wird mit der zu untersuchenden Substanz unter Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen gefüllt, und zwar so, daß eine Kuppe über dem obersten Rand des Gläschens steht. Der Glasdeckel besitzt eine eingeschliffene, auf den Rand des Gläschens passende Rille. Pyknometer und Deckel werden in einem Klemmrahmen mittels der Klemmschraube befestigt. Der durch die Schraube heraus-

gepreßte Überschuß der Substanz wird mit einem in Benzin getauchten Lappen fortgewischt.

Bestimmung bei harten Stoffen (Pech, Asphalt usw.) von  $d > 1$ .

a) Man bringt eine kleine abgewogene Menge Substanz ( $m$ ) in das mit Wasser gefüllte, 10 ccm fassende Pyknometer und ermittelt dessen Gewicht  $p$  vor dem Einbringen der Substanz und nachher ( $p_1$ ). Dann stellt  $p + m - p_1$  das Gewicht des von  $m$  verdrängten Wasservolumens dar, und man erhält  $m \cdot s_t / (p + m - p_1) = d$  des Asphalts bei der Versuchstemperatur, wobei  $s_t = d$  des Wassers bei dieser Temperatur bedeutet.

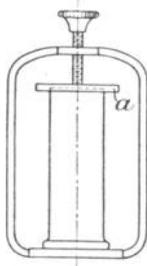


Fig. 5.  
Gintlsches  
Pyknometer.

b) Einen einfachen Apparat zur Bestimmung von  $d$  von Asphalt sowie anderer beim Erstarren sich zusammenziehender Materialien (Paraffin, Wachs u. dgl.) hat Sommer konstruiert, beschrieben von Graefe (Petro. 5, 266; 1909/10).

Um das 10 ccm fassende zylindrische Gefäß vollständig mit der zu untersuchenden Substanz zu füllen, was wegen der Kontraktion beim Erstarren Schwierigkeiten bereitet, wird auf das Meßgefäß zunächst ein Überschuß von Substanz aufgegossen. Nach dem Erstarren in einem Bad von bekannter Temperatur wird der Überschuß mit einem angewärmten Messer entfernt und  $d$  entweder durch Wägung oder durch ein passend kalibriertes Aräometer, an dem man das Pyknometergefäß anhängt, festgestellt.

**Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ).**

[Literatur: Holde, Mitteilungen **11**, 45; 1893 und Singer, Chem. Umsch. **3**, 289; 1896.]

$\alpha$  gibt denjenigen Teil des Einheitsvolumens (1 ccm) an, um den sich dieses beim Erwärmen um  $1^\circ$  ausdehnt.  $\alpha$  ist ein charakteristisches Kennzeichen mancher Gruppen von Ölen, dient hauptsächlich zur Umrechnung von  $d$  auf verschiedene Wärmegrade (siehe S. 331), zur Berechnung der Expansionsräume bei Lagerung und Transporten von Ölen.

Die Bestimmung erfolgt entweder durch Berechnung aus  $d$ , bei verschiedenen Temperaturen (bis  $30^\circ$ ) im Pyknometer ermittelt, oder durch direkte volumetrische Ablesung in Dilatometern.

Durch spez. Gewichtsbestimmung, wenn z. B.  $d$  bei  $t$  und  $t_1^\circ$  zu  $a$  und  $b$  gefunden wurde, nach der Formel:  $\alpha = (a - b)/b(t_1 - t)$ .

Volumetrisch (für beliebige Temperaturintervalle). Die Anordnung von Holde (Fig. 6 bis 8) gestattet die gleichzeitige Prüfung von 8 bis 10 Ölen und bequemes Konstanthalten der Temperatur in beliebiger Höhe.

Die etwa 30 ccm fassenden zylindrischen Dilatometer haben graduierten, etwa 2 mm im Lichten weiten Hals von 850 cmm Inhalt. Das Anfangsvolumen des Öles bei Zimmerwärme wird in einem großen Wasserbad (zwei ineinandergesetzte große Bechergläser, Fig. 7) gemessen. Dann werden die Dilatometer durch ein Wasserbad  $B$  (Fig. 8) auf konstanter Temperatur gehalten.  $B$  wird durch das mittels Bunsenbrenner zu erhitzende Dampfbad  $A$  erwärmt. Je nach der gewünschten Temperatur wird letzteres mit Äthyläther (Kp.  $35^\circ$ ), Bromäthyl (Kp.  $38^\circ$ ), Chloroform (Kp.  $61^\circ$ ) oder anderen Siedeflüssigkeiten beschickt. Die Dämpfe verdichtet Kühler  $e$ . Das Wasserbad faßt gleichzeitig 10 Dilatometer; diese sind an Gummiringen pendelnd aufgehängt. Neben ihnen befindet sich ein  $\frac{1}{10}$  Grade anzeigendes Normalthermometer. Die Öle werden in die Dilatometer durch Ausaugen der Luft gemäß Fig. 6 mittels kupfernen oder Messingcapillarrohres eingefüllt. Die Dilatometer werden bei gleicher Anordnung durch Einblasen von Luft entleert und in ähnlicher Weise mit Äther usw. gereinigt.

Die nach Herausnahme der Einfüllcapillare aus dem Dilatometer häufig unten am Röhrenhals im Öl haftende Luftblase läßt sich durch wiederholtes kurzes Saugen an der Halsöffnung des Dilatometers entfernen. Die innere Glaswand oberhalb des Ölniveaus wird von anhaftendem Öl mittels eines unten gewinde-

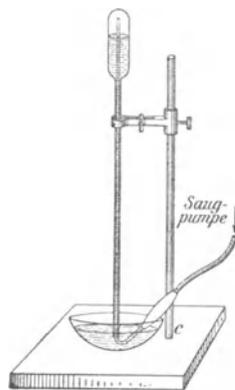


Fig. 6. Einfüllung der Dilatometer.

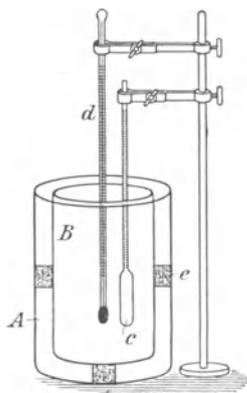


Fig. 7. Dilatometer nach Holde.

artig zugeschnittenen und mit kleinem Wattedropf versehenen Drahtes gereinigt.

Die Röhren werden durch Auswägen mit Quecksilber oder Wasser bzw. Verschieben eines in die Röhre gebrachten gewogenen und gemessenen Quecksilberfadens genau kalibriert. Der Gefäßinhalt bis zur 0-Marke wird durch Auswägen mit Wasser oder Öl bestimmt, wobei das Luftgewicht im Gefäß bis zur 0-Marke berücksichtigt wird. (Geeichte Dilatometer und Thermostat werden von Dr. H. Göckel, Berlin-N., Luisenstraße 21, geliefert.)

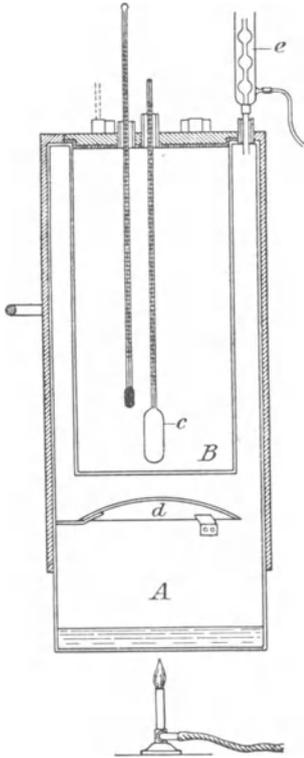


Fig. 8. Dilatometer nach Holde und Thermostat.

Korrektionstabellen dienen zur Ermittlung der richtigen Volumina. Die Wägungen der Quecksilberfäden in der Röhre brauchen nicht auf den leeren Raum bezogen zu werden, da die hier in Betracht kommenden Fehler zu gering sind.

Zur Berechnung von  $\alpha$  dient die Formel

$$\alpha = \frac{V_1 - V}{(t_1 - t)V} + c.$$

$V$  ist das Volumen des Öles bei  $t$ ,  $V_1$  das Volumen bei  $t_1$ , und  $c$  der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases (0,000025), der durch Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung von Quecksilber in den Gefäßen vor den Versuchen zu ermitteln ist.

$\alpha$  steigt im allgemeinen, wie bei anderen Flüssigkeiten, mit wachsender Temperatur; nur wenn beim Erwärmen feste Teilchen, z. B. Paraffin, schmelzen, findet, solange bis dieses ganz geschmolzen ist, Fallen von  $\alpha$  statt.  $\alpha$  fällt bei Kohlenwasserstoffölen gleicher Herkunft oder ähnlichen Charakters mit steigendem  $d$ , z. B. von 0,000949 bei russischem Petroläther bis 0,000632 bei Nobel-Schmieröl. Mineral-

schmieröle haben  $\alpha = 0,00063$  bis  $0,00081$ , z. B. pennsylvanisches Öl ( $d = 0,816$ )  $0,000840$ , russisches ( $d = 0,882$ )  $0,000817$ , Wietzer Öl ( $d = 0,955$ )  $0,000647$ , galizisches Öl von Boryslaw und Tustanowize etwa  $0,001$ .

Tabelle 2.

Erdöl von	$d$	$\alpha \cdot 1000000$
Kanada . . . . .	0,828	843
Schwabweiler . . . . .	0,829	843
„ . . . . .	0,861	858
Westgalizien . . . . .	0,885	775
Walachei . . . . .	0,901	748

### Spezifische Wärme.

Die Kenntnis der spezifischen Wärme der Öle ist erforderlich für Benützung des Abdampfes oder der heißen flüssigen Rückstände zum Vorwärmen der Öle vor der Destillation oder für die Bestimmung der Größe der Heizflächen von Behältern, in denen Öl zur Abtrennung von Wasser erhitzt wird. Die Heizfläche ist aus der spez. Wärme und der Menge des Öles sowie dem Wärmeübertragungskoeffizienten des Heizkörpermetalls zu berechnen. Ebenso spielt die spez. Wärme eine Rolle für die Größe der Kühlmaschinen für die Paraffingewinnung.

a) Bestimmung nach Graefe (Petrol. 2, 521; 1906/07). In einer Hempel'schen Calorimeterbombe wird eine bestimmte Menge (0,41 bis 0,43 g) eines Körpers von bekannter Verbrennungswärme, z. B. reine Cellulose (Absorptionsblöcke von Schleicher und Schüll, 1 kg = 4175 kcal) in einem Calorimeter verbrannt, welches als Badflüssigkeit das zu untersuchende Öl enthält. Aus der Menge der angewandten Cellulose ( $a$ ), der Menge des Öles ( $b$ ), dem Wasserwert des Calorimeters ( $W$ ) und der beobachteten Temperatursteigerung ( $T$ ) läßt sich dann nach bekannten Gesetzen die spez. Wärme  $c$  berechnen:

$$a \cdot 4175 = W \cdot T + b c T.$$

Nach diesem Verfahren bestimmte Graefe die spez. Wärme verschiedener Öle zu 0,4 bis 0,5.

b) Elektrische Methode (Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik 1910, 197): Durch ein Nickelinband (Fig. 9 bis 10) vom Widerstand  $w$ , das sich in dem zu untersuchenden Öl ( $m$ ) befindet, wird ein elektrischer Strom von bekannter Intensität ( $i$ ) eine bestimmte Zeit ( $z$ ) lang hindurchgeschickt und die Temperaturerhöhung ( $t$ ) des Calorimeters (Wasserwert  $W$ ) gemessen. Die Berechnung der spez. Wärme erfolgt mit Hilfe des Jouleschen Gesetzes:

$$(m \cdot c + W) t = 0,2388 i^2 w z.$$

Die auf diesem Wege von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ermittelten Werte stimmen gut mit den Graefeschen überein.

Je wasserstoffreicher ein Öl ist, um so höher, je kohlenstoff- und sauerstoffreicher es ist, um so niedriger ist seine spez. Wärme.

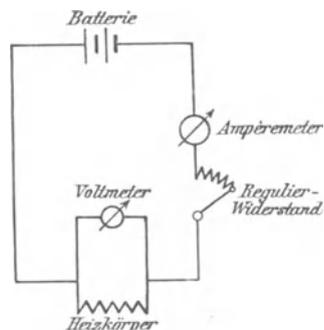


Fig. 9. Schaltschema.

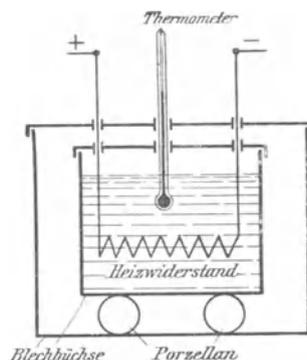


Fig. 10. Spez. Wärmebestimmung auf elektrischem Wege.

Nach Versuchen von N. Karawajew (Petrol. 9, 1114; 1913/14) zeigen Destillate von verschiedenem spez. Gewicht bei gleicher Temperatur keine erheblichen Unterschiede in den spez. Wärmen. Die mittlere spez. Wärme der Erdölestillate wächst mit steigender Temperatur sehr stark, nämlich von 0,48 bei 100° auf 0,60 bei 400°; sie ist eine lineare Funktion der Temperatur. Die wahre spez. Wärme steigt bei 400° bis auf 0,70. Die Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur zwischen 100 und 400° kann durch die Formel ausgedrückt werden:

$$C_m = A + \alpha (t^\circ - 100).$$

In dieser Formel bedeutet  $A$  die spez. Wärme bei 100° und  $\alpha$  einen Koeffizienten, der für den größten Teil aller Erdölprodukte 0,00038 bis 0,00039 beträgt. Die wahre spez. Wärme  $\frac{dQ}{dt}$  läßt sich nach der Formel berechnen:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = 0,4825 + 0,00077 (t - 100).$$

### Verdampfungswärme von Erdölfractionen.

Die Bestimmung dieser Konstante wird bei der Einrichtung des Destillationsbetriebes für Feststellung der Heizanlagen, der Kühlergrößen und der Kühlwassermengen nötig, wenn nicht nach Erfahrungsgrundlagen gearbeitet wird.

Verdampfungswärme ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Flüssigkeit von der Temperatur des Siedepunktes in 1 kg Dampf von der gleichen Temperatur zu verwandeln. „Totale Verdampfungswärme“ bedeutet die Wärmemenge, die man 1 kg Flüssigkeit von Zimmerwärme zuführen muß, um sie in Dampf von der Siedetemperatur zu verwandeln.

a) Bestimmung nach v. Syniewski (Zeitschr. f. angew. Chemie 11, 621; 1898), verbessert von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Fig. 11).

Die im Kolben  $A$  aus  $\frac{1}{2}$  l des zu untersuchenden Öls entwickelten Dämpfe gelangen durch  $a$   $b$  nach dem doppelwandigen Raum  $c$  und von dort unter dem Glockenstopfen  $z$  hinweg nach der in das Wasser des Calorimeters  $B$  eingetauchten Metallrohrschlange  $e$ , in welcher sie verdichtet werden. Das Rohr  $b$  ist in dem weiteren Rohr  $a$  so angebracht, daß es fast auf der ganzen Strecke von den heißen Dämpfen der Flüssigkeit umspült ist, wodurch vorzeitige Kondensation vermieden wird. Das schräg abgeschliffene Ende des Rohres  $b$  liegt an der Wandung des Gefäßes  $c$  an, um Tropfenbildung und dadurch bedingtes Überspritzen bereits verdichteter Flüssigkeit in das Kondensationsgefäß zu vermeiden. Vor Beginn der calorimetrischen Messung hält man das Kondensationsgefäß durch Stopfen  $z$  so lange geschlossen, bis alle Teile des Apparates gut vorgewärmt sind. Die verdichteten Dämpfe fließen durch Rohr  $d$  ab. Sobald durch  $c$  nur noch unverdichtete Dämpfe streichen, läßt man sie unter Lüftung von  $z$  in das Schlangenrohr  $e$  des

Calorimeters treten, wo sie ihre Wärme an etwa 1200 g Wasser abgeben. Die Temperaturen des Wassers und der Dämpfe werden durch die Thermometer  $T$  und  $t$  gemessen. Um eine genügende Menge der Dämpfe durch den Kühler oder das Kondensationsgefäß zu leiten, wird mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein Unterdruck von wenigen Millimetern Quecksilber hergestellt; vermittels eines Dreiwegehahnes kann die Pumpe mit dem Kühler oder dem Kondensationsgefäß verbunden werden. Zur Regelung des Druckes bei ungleichem Arbeiten der Pumpe dient eine mit Wasser gefüllte Flasche, in die ein beiderseits offenes Glasrohr verschiebbar eintaucht. Man regelt zunächst bei geschlossenem Hahn  $H$  die Geschwindigkeit des Saugens so, daß aus dem Glasrohr in der Wasserflasche im langsamen Tempo Luftblasen aufsteigen, ver-

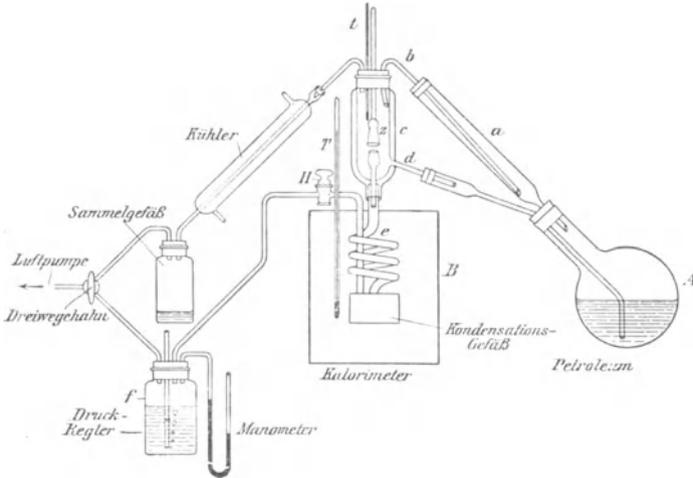


Fig. 11. Bestimmung der Verdampfungswärme.

bindet dann die Pumpe mit dem Kühler und bei der gewünschten Höhe der Anfangstemperatur der zu untersuchenden Fraktion in  $c$  mit dem Kondensationsgefäß, öffnet  $H$  und unmittelbar darauf den Stopfen  $z$ . Zeigt das Thermometer in  $c$  das Ende der Fraktion an (gewöhnlich von  $20$  zu  $20^\circ$ ), so wird das Luftsaugen unterbrochen, der Zutritt zum Calorimeter mittels  $z$  verschlossen, die Temperaturerhöhung bei ständigem Bewegen des im Calorimeter befindlichen Rührers am Thermometer  $T$  festgestellt, der ganze Destillationsapparat vom Calorimeter entfernt und die Menge der überdestillierten Fraktion durch Wägung des Schlangenrohres ermittelt. Zur Berechnung der Verdampfungswärme muß man den Wasserwert des Calorimeters kennen, den man durch Verdampfung einer Substanz von bekannter Verdampfungswärme (z. B. Wasser =  $539$  cal) ermittelt.

Die totalen Verdampfungswärmen von verschiedenen Erdölen und deren Verarbeitungsprodukten liegen zwischen  $130$  und  $190$  cal.

b) Bestimmung nach Graefe (Petrol. 5, 569; 1909/10). Auf Mineralöle kann man die Troutonsche Formel zur Berechnung der

Verdampfungswärme anwenden, wenn man für Molekulargewicht und Siedepunkt mittlere Größen bestimmt. Es ist dann die Verdampfungswärme:

$$W = 20 T/M.$$

Das mittlere Molekulargewicht eines Öles bestimmt man durch Auflösen von  $o$  g Öl in einer gewogenen Menge ( $s$ ) technischer Stearinsäure, deren Gefrierpunktskonstante  $k$  durch einen Vorversuch mit einem Körper von bekanntem Molekulargewicht festgestellt ist, und Messung der Gefrierpunktserniedrigung  $t$ :

$$M = o \cdot 100 \cdot k/s \cdot t.$$

So ergaben sich folgende mittlere Molekulargewichte:

Tabelle 3.

Braunkohlenteeröle	$d$	Mol.-Gew.
Leichtrohöl . . . . .	0,883	113
Schwerrohöl . . . . .	0,905	158
Gasöl . . . . .	0,890	158
Leichtes Paraffinöl . . . .	0,920	190

Zur Bestimmung des mittleren Siedepunktes wird das Öl im Englerapparat kontinuierlich destilliert (siehe S. 345) und die Siedegrenzen von 10 zu 10% festgestellt. Das arithmetische Mittel dieser Temperaturen ergibt den mittleren Siedepunkt. Bei einem Leichtrohöl erhielt Graefe folgende Zahlen:

Destillat . . .	Siedebeginn	10%	20%	30%	40%	
Temperatur . .	124	173	184	192	201	
Destillat . . .	50%	60%	70%	80%	90%	98%
Temperatur . .	210	221	234	255	285	300

Daraus folgt: mittlerer Siedepunkt =  $216^{\circ}\text{C} = 489^{\circ}\text{abs. T.}$

Unter Benutzung der Trouton'schen Formel berechnet sich die Verdampfungswärme des untersuchten Leichtrohöls

$$W = 20 T/M = 20 \cdot 489/113 = 86,5.$$

Zur Berechnung der totalen Verdampfungswärme kommt hierzu noch die Wärme, die zur Erwärmung des Öles von Zimmertemperatur ( $25^{\circ}$ ) auf den mittleren Siedepunkt ( $216^{\circ}$ ) erforderlich ist, was bei der spez. Wärme des Öles von 0,43 den Betrag  $0,43 \cdot (216 - 25) = 82$  cal ausmacht; hiernach beträgt die totale Verdampfungswärme  $86,5 + 82 = 168,5$  cal.

### Bestimmung des Wassergehaltes.

Die rohen Erdöle enthalten fast immer mechanisch beigemengtes Wasser, dessen Absetzen besonders bei dickflüssigen Ölen sehr lange Zeit dauert; Öle vermögen auch Wasser in verschwindend geringer Menge zu lösen (Groschuff, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 348; 1911): bei  $20^{\circ}$  in 100 g Petroleum 0,006, in 100 g Paraffinöl 0,003 g, bei  $94^{\circ}$  entsprechend 0,097 und 0,055 g Wasser. Transformatorenöl löst etwa 3- bis 5 mal so viel Wasser wie reines Paraffinöl oder Petroleum.

1. Bestimmung nach Marcusson (Fig. 12): 100 g Erdöl (bei wasserreichen Ölen entsprechend weniger) werden mit 100 ccm Xylol, das vorher durch Schütteln mit Wasser gesättigt wurde, aus einem mit einigen Bimssteinstücken beschickten 600 ccm fassenden Kolben in einem Ölbad destilliert, bis etwa 80 bis 90 ccm übergegangen sind und das Destillat klar abläuft; sonst destilliert man nach erneuter Zugabe von 50 ccm Xylol weiter. Das Destillat fängt man in einem graduierten, unten eng ausgezogenen Zylinder auf. Die Menge des Wassers wird nach Ausspülen des Kühlerrohrs mit Xylol und Abstoßen der an den Wandungen des Zylinders haftenden Wassertropfen am Boden der etwas erwärmten Vorlage abgelesen. Die Benutzung von Xylol erübrigt sich bei Erdölen, aus denen schon mit den bis 150° siedenden Kohlenwasserstoffen das vorhandene Wasser mit übergetrieben werden kann.

2. In der Technik, besonders häufig in österreichischen und amerikanischen Raffinerien, benutzt man zur Abscheidung des Wassers von dem Öl Zentrifugen, bei dickeren Ölen unter Verwendung eines mit Dampf geheizten Blechmantels. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, daß außer Wasser auch mechanische Verunreinigungen beim Zentrifugieren abgeschieden werden; in konisch verlaufenden graduierten Meßgefäßen werden 25 g Öl mit ebensoviel Kubikzentimeter Schwerbenzin oder Benzol gemischt und 10 min lang bei 2000 Umdrehungen in der Minute geschleudert. Der Wassergehalt ergibt sich durch Multiplikation der abgelesenen Kubikzentimeter Wasser mit 4.

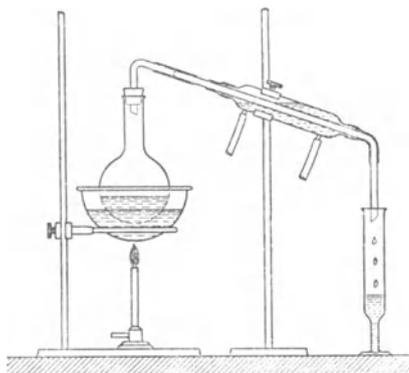


Fig. 12. Wasserbestimmung nach Marcusson.

### Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen und Salze.

5 bis 10 g durchgeschütteltes Öl werden in 100 bis 200 ccm Benzol gelöst. Die über Nacht der Ruhe überlassene Lösung wird, nachdem ein etwa niedergefallener wässriger Bodensatz in eine besondere tarierte Schale abgelassen worden ist, durch ein tariertes, bei 105° getrocknetes Filter filtriert. Nach Auswaschen mit Benzol und Trocknen des Filters bei 105° werden die mechanischen Verunreinigungen zuzüglich der in den wäßrigen Bodensatz gegangenen, mit Benzol gewaschenen mechanischen Verunreinigungen gewogen.

Salze, welche von Bohrschlamm oder der Raffination herrühren, bestimmt man dadurch, daß man das mit Benzol behandelte und bis zur Konstanz getrocknete Filter mit Wasser wäscht, die erhaltene Salzlösung zusammen mit dem etwa bereits abgelassenen Wasser in gewogener Schale eindampft und den Rückstand wägt.

## Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl usw.

### a) Zur Ermittlung der Verarbeitungsfähigkeit.

Die Laboratoriumsdestillationen werden je nach dem Bedürfnis der einzelnen Fabriken oder Versuchsanlagen, der Art des Rohmaterials, der im großen angewandten Destillierweise (Crack-, Wasserdampf- oder Hochvakuumdestillation) verschieden eingerichtet, wie man auch je

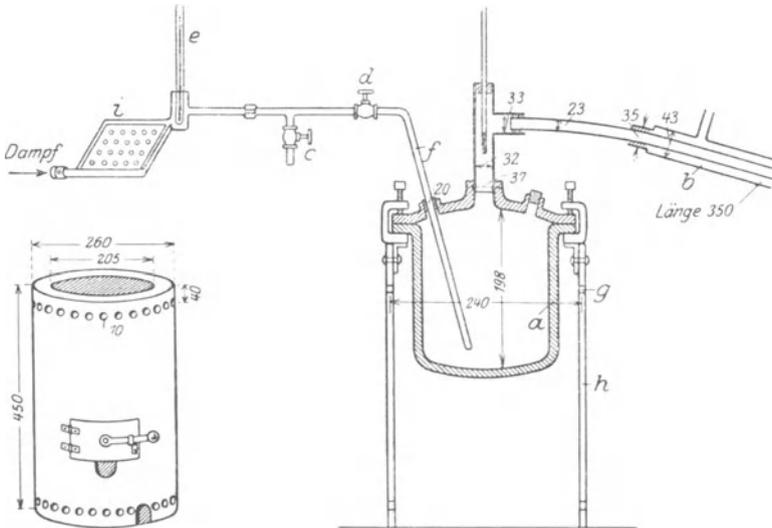


Fig. 13 b.

Fig. 13 a. Destillationsapparat nach F. Frank.

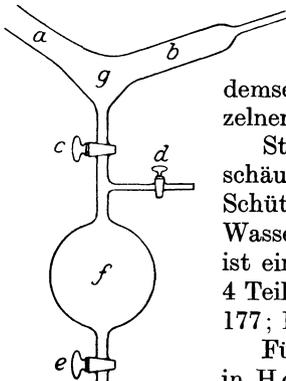


Fig. 13 c.  
Vakuum-Wechsel-  
vorlage nach  
Kohen.

nach der Destillationsart und -geschwindigkeit, der Höhe der Dephlegmatoren usw. aus demselben Erdöl sehr verschiedene Mengen der einzelnen Produkte erhalten kann.

Stark wasserhaltige, beim Erhitzen leicht überschäumende Öle müssen für Siedeanalysen durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtrieren von Wasser befreit werden; geeigneter als Chlorcalcium ist ein Schmelzgemisch von 1 Teil Chlorcalcium und 4 Teilen Chlornatrium (Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 177; 1913).

Für den Laboratoriumsversuch hat sich außer der in Holde, 5. Aufl., beschriebenen, z. B. in den Ölfabriken Julius Schindler, Wilhelmsburg, mit einigen zweckmäßigen Modifikationen benutzten Destillationseinrichtung<sup>1)</sup> folgende Anordnung nach F. Frank (Fig. 13a bis c) sehr bewährt. In der

<sup>1)</sup> Diese modifizierte Einrichtung soll in der 6. Auflage von Holde beschrieben werden.

gußeisernen Blase  $a^1$ ) werden 1 bis 2 kg Öl erhitzt und die Dämpfe durch den Kühler  $b$  verdichtet. Fig. 13 b zeigt den Ofen, in welchem die Blase durch einen Brenner erhitzt wird. Man fängt die Destillate bis  $150^\circ$  als Benzin und von  $150$  bis  $300^\circ$  als Leuchtpetroleum auf, oder man fängt alle bis  $300^\circ$  übergehenden Anteile zusammen auf und fraktioniert dann Benzin und Leuchtöl mit Hilfe einer hohen Kolonne (Hempel oder Le Bel-Henninger) auseinander. Die über  $300^\circ$  übergehenden Schmierölanteile destilliert man, um Zersetzungen zu vermeiden, mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf, evtl. unter gleichzeitiger Anwendung von Vakuum. Im ersteren Falle wird Wasserdampf durch den Heizmann-Überhitzer  $i$  auf etwa  $300\text{--}350^\circ$  (gemessen am Thermometer  $e$ ) überhitzt und, sowie der Dampf bei  $c$  farblos abbläst, durch das Rohr  $f$  bis auf den Boden der Blase geleitet. Beim Arbeiten mit überhitztem Wasserdampf muß das Kühlwasser im Kühler  $b$  stark laufen, erforderlichenfalls noch ein zweiter Kühler vorgeschaltet werden. Soll zum schnelleren Übertreiben der Öldämpfe Vakuum benutzt werden, so schaltet man vor den Kühler die Vakuum-Wechselvorlage<sup>2)</sup> nach W. Kohen (Fig. 13 c) ein. Man befestigt den Schenkel  $a$  am Kühler der Fig. 13 a und setzt bei  $b$  einen absteigenden Kühler an, den man mit der Vakuumpumpe verbindet, während Hahn  $c$  geöffnet, die Hähne  $d$  und  $e$  geschlossen sind. Will man die Fraktionen getrennt auffangen, z. B. wenn ein merkliches Dickerwerden des Destillates zu beobachten ist, so schließt man Hahn  $c$  und entleert die Kugel  $f$  durch Hahn  $e$  bei geöffnetem Hahn  $d$ . Während dieser Zeit hat das weiter übergehende Destillat Gelegenheit, sich im Raume  $g$  zu sammeln, von wo es, nachdem Hahn  $e$  geschlossen und  $f$  durch Anschließen von Hahn  $d$  an die Saugpumpe evakuiert ist, nach Schließen von  $d$  und Öffnen von  $c$  wieder nach  $f$  gelangen kann.

Die Eigenschaften der Destillate (hauptsächlich spez. Gewicht, Flammpunkt, Viscosität, Kältepunkt) werden entweder unmittelbar oder nach erfolgter Raffination mit 1 bis 8% konz. Schwefelsäure ermittelt.

Die Raffinationsvorrichtung von Holde (Fig. 14) hat vor dem Scheidetrichter den Vorzug, daß die Waschungen bequem heiß und unter starkem Rühren mittels Luft erfolgen können. Der Apparat besteht aus dem mit Ablasshahn  $d^3$ ) versehenen Waschgefäß  $a$ , der aus

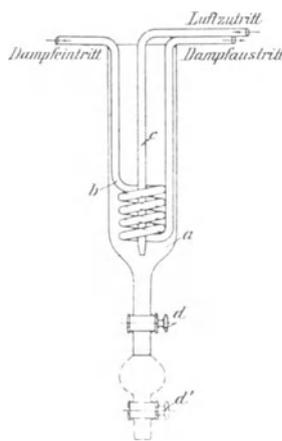


Fig. 14. Raffinationsvorrichtung nach Holde.

<sup>1)</sup> Hersteller: Firma Herold in Gfrees.

<sup>2)</sup> Hersteller: Paul Altmann, Berlin N., Luisenstr.

<sup>3)</sup> Der zweite Glashahn  $d'$  dient dazu, die beim Ablassen durch den oberen Hahn durchgegangenen kleinen Mengen Öl von dem Rest der Waschflüssigkeit zu trennen.

Aluminium oder gut gekühltem Glas gearbeiteten Dampfschlange *b* und dem gläsernen, zum Rühren der Flüssigkeiten durch ein Wasserstrahlgebläse dienenden Luftzuführungsrohr *c*. Wenn man auch mit Säure in dem Apparat raffinieren will, ist seitlich unten am Gefäß *a* noch ein Ablaßhahn anzubringen, um das Öl von den Säureharzen zu trennen. Das Trocknen der gewaschenen Öle kann unter Durchleiten von Luft durch das stärker erhitzte Öl erfolgen.

Die Raffinationsvorrichtung nach F. Frank (Fig. 15) ist den im Großbetrieb verwendeten, mit mechanischer Rührung versehenen Agiteuren nachgebildet. Diese Rührung wird mehrfach bevorzugt, weil bei ihr die Oxydation der Öle infolge der Luftrührung vermieden wird<sup>1)</sup>.

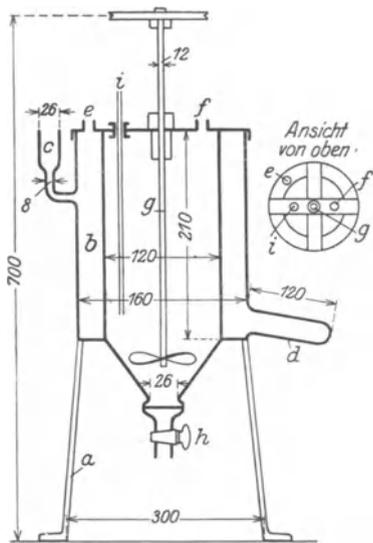


Fig. 15. Raffinationsvorrichtung nach F. Frank.

Der auf einem Dreifuß *a* ruhende Apparat aus Kupferblech besitzt in seinem zylindrischen Teil einen Doppelmantel *b*, der von *c* aus mit Wasser gefüllt und bei *d* durch eine kleine Flamme erwärmt wird. Die Temperatur des Mantels bzw. des Waschgutes mißt man durch die in den Tüllen *e* und *f* befestigten Thermometer. Zur Durchwirbelung dient der Rührer *g*, dessen Schnurscheibe mit einem kleinen Elektromotor oder einer Wasserturbine gekuppelt ist; in der Nähe der Wandung bringt man bei *i* ein Staurohr an, um zu vermeiden, daß die Flüssigkeiten nur rotierende Bewegungen machen. Man raffiniert mit konz. Schwefelsäure, läßt die Untersäure nach dem Absitzen durch Hahn *h* ab, wäscht mit wenig Wasser die Hauptmenge der zurückgebliebenen Säure aus, setzt dann Lauge zu,

rührt wieder einige Zeit und wäscht nach Ablassen der abgesetzten Waschlösung so oft mit Wasser, bis dieses nicht mehr alkalisch reagiert.

#### b) Für zoll- und handelstechnische Zwecke.

Da die verschiedenen Laboratoriumsapparate bei demselben Erdöl ganz erheblich abweichende Ausbeutezahlen geben, sind für die Kontrolle des Verkehrs mit rohen Erdölen, insbesondere für zolltechnische Abfertigungen, einheitlich konstruierte Apparate vorgeschlagen, welche auch zur fraktionierten Destillation des Rohbenzins, des Leuchtpetroleums usw. dienen und unter denselben Versuchsbedingungen stets vergleichbare Werte liefern.

1. Ununterbrochene Destillation in der von Ubbelohde (Mitteilungen 1907, 25, 261) und Holdemodifizierten Form der Engler-

<sup>1)</sup> Häufiger verwendet ist in der Technik die Luftrührung, weil sie weniger Kraftaufwand erfordert als die mechanische Rührung.

schen Anordnung, empfohlen von den J. P. K. gemäß Deutschen Verbandsbeschlüssen. Die Apparatur (Fig. 16a bis c) besteht aus dem Englerkolben (Fig. 16a), der in einem mit Asbestpappe bedeckten Ofen aus Eisenblech durch einen Bunsenbrenner mit Reguli-

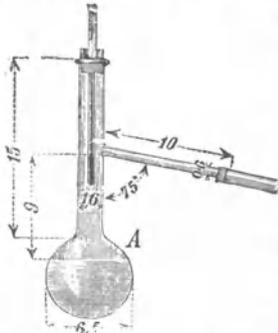


Fig. 16a. Engler-Kolben.

Destillate auf; wenn man nicht verschiedene Fraktionen auffangen will, genügt die Benutzung eines in halbe Kubikzentimeter eingeteilten Meßzylinders von 100 ccm Inhalt als Vorlage.

erskala erhitzt wird. Das Kühlrohr ist 60 cm lang, seine Neigung bestimmt das unter  $75^\circ$  geneigte Ableitungsrohr des Englerkolbens. 6 in 0,2 ccm geteilte, an einem drehbaren Stativ befestigte Reagenzgläser, die durch ein Wasserbad von Zimmerwärme gekühlt werden, fangen die

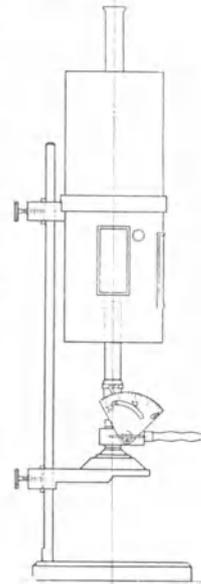


Fig. 16c.  
Eisenblechofen und  
Brenner.

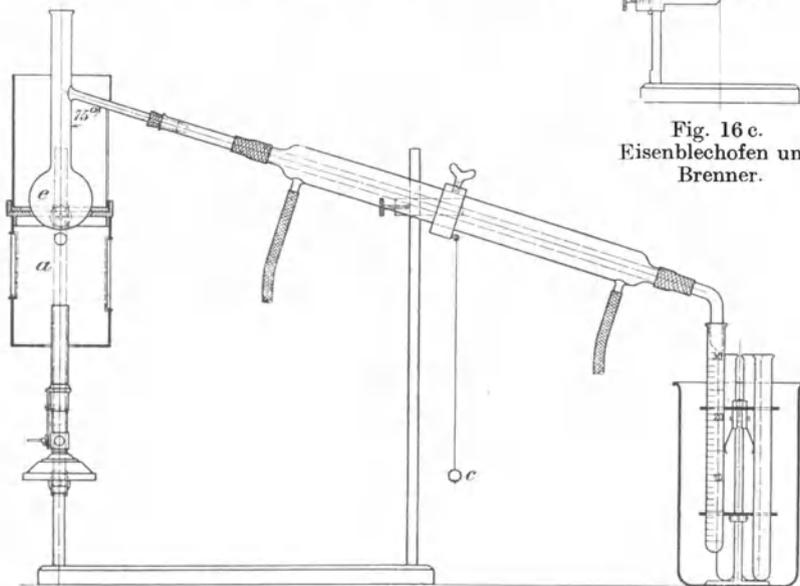


Fig. 16b. Destillationsapparat nach Engler-Ubbelohde.

Zur Destillation werden 100 ccm, jedoch nur für Petroleum und solche Erdöle benutzt, bei denen rechtzeitig so viel Öl überdestilliert, daß die Ausdehnung der schweren Öle nicht störend wirkt. Bei hochsiedenden Ölen, z. B. Astatkirückständen und Schmierölen, muß ent-

weder, da die Englerkolben im allgemeinen nur etwa 125 ccm fassen, ein Kolben von wenigstens 140 ccm Inhalt benutzt werden, um Übersteigen des Öles zu verhindern, oder es sind nur 80 oder 90 ccm Öl anzuwenden. Als Siedepunkt gilt diejenige Temperatur, bei welcher der erste Tropfen Destillat vom Kühlerende abfällt. Als Endpunkt der Destillation gilt bei Ölen, die, wie z. B. Benzin oder Leuchtöl, keinen Destillationsrückstand hinterlassen, der Punkt, bei welchem der Boden des Destillierkölbchens flüssigkeitsfrei erscheint oder weiße Zersetzungsdämpfe im Kolben auftreten. In der Sekunde sollen 2 Tropfen übergehen. Ein an dem Stativ befestigtes Sekundenpendel dient zur Kontrolle der Destillationsgeschwindigkeit. Für höhere Temperaturen ist noch die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden zu berücksichtigen, die von Schlüter (Mitteilungen 1915, 33, 305) für den gläsernen Englerkolben, von Wiebe (Petrol. 1911/12, 7, 1304) für den zollamtlichen Metallapparat ermittelt in Tab. 4 angegeben sind.

Tabelle 4.

Abgelesene Siedetemperatur °C	Fadenkorrektur °C	
	im gläsernen Englerkolben	im zollamtlichen Metallapparat
60	—	0,2
80	0,8	0,5
100	1,0	0,9
120	1,5	1,4
140	2,1	1,9
160	2,8	2,6
180	3,6	3,4
200	4,6	4,3
220	5,7	5,4
240	6,9	6,6
260	8,2	8,0
280	9,7	9,3
300	11,2	10,6
320	—	11,9

Beim Destillieren bis zu vorgeschriebenen Temperaturen ist die Korrektur der Tabelle zu entnehmen, von der Temperatur zu subtrahieren und der so berechnete Wert der Destillation zugrunde zu legen. Soll z. B. im Englerapparat bis zu 100, 120, 140° usw. destilliert werden, so hat man entsprechend der Korrektur die Destillate bei  $100 - 1,0 = 99^\circ$ ,  $120 - 1,5 = 118,5^\circ$ ,  $140 - 2,1 = 137,9^\circ$  usw. abzulesen. Bei Handelsanalysen werden die Korrekturen häufig vernachlässigt, unter der Begründung, daß auch in der Technik die Temperaturen unkorrigiert gemessen werden und die Resultate sich besser den Ergebnissen der Technik anpassen.

Von manchen Fabriken, z. B. solchen, welche Petroleum galizischen Ursprungs verarbeiten, wurden früher auch 150 bis 275° als Grenzen für die Petroleumfraktion benutzt, weil diese die Fraktion besser charakterisieren. Abgesehen von der zuletzt übergehenden Fraktion werden alle Destillate ohne Nachlauf aufgefangen und gemessen.

2. Der in Deutschland vorgeschriebene, mit Ausnahme der Bürette *E* und des Meßkolbens (Fig. 18) ganz in Metall gearbeitete und in den Abmessungen genau fixierte Apparat für zolltechnische Prüfungen ist in den Fig. 17 und 18 abgebildet (siehe auch Zentralblatt für das Deutsche

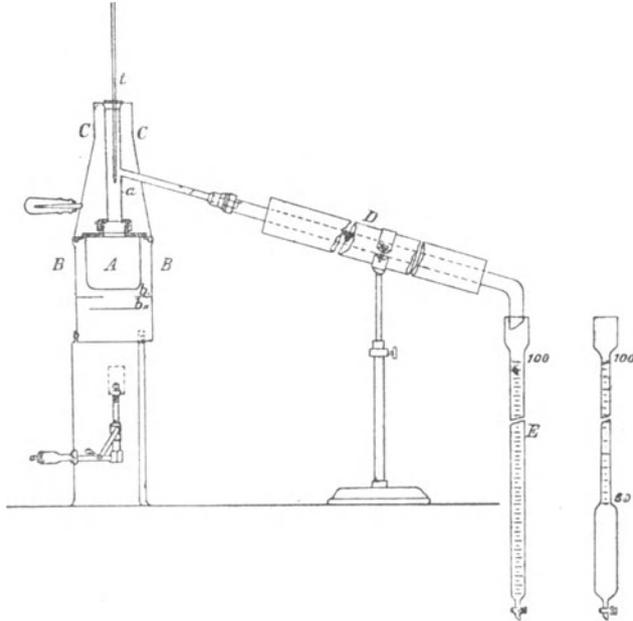


Fig. 17. Destillationsapparat für zolltechnische Prüfungen.

Reich 1898, 279 und Mitteilungen 17, 36; 1899, sowie Nachrichtenblatt für die Zollstellen, herausgegeben vom Reichsschatzamt, Beilage zu Nr. 28 vom 15. November 1914).

Im Destillierkölbchen *A* werden mittels regulierbaren Brenners, unter Mäßigung der Temperatur durch die zwischengeschobenen Bleche und Drahtnetze, 100 ccm Öl (Rohbenzin, Rohpetroleum usw.) so destilliert, daß bis 150° die Temperatur von 120° an etwa 4°, von 150° bis 320° 8 bis 10° pro Minute steigt. Bei 320°, im Dampf gemessen (der Nullpunkt des Thermometers schneidet genau mit der oberen Korkfläche ab), wird die Destillation abgebrochen. Die Destillate werden in *D* gekühlt und in der Bürette *E* aufgefangen. Die bis 150° siedenden Teile gelten als Benzin. Näheres über die Ausführung der Destillation siehe Anleitung für die Zollabfertigung, Berlin 1906, Teil III, Abschnitt 2, Nr. 37. Zu bemerken ist, daß von der Zollbehörde die in Tab. 4 angegebenen Korrekturen für den herausragenden Quecksilberfaden bei der Destillation nicht berücksichtigt werden.

Der Apparat liefert gut vergleichbare Zahlen, die aber naturgemäß von den unter 1 erhaltenen bei der gleichen Ölsorte erheblich abweichen.



Fig. 18.  
Meßkolben.

Bei der Prüfung von Schmierölen wird nur bis  $300^{\circ}$  destilliert. Als Schmieröl werden die Öle dann verzollt, wenn bis  $300^{\circ}$  (oder bis  $320^{\circ}$  im Öl gemessen) nichts übergeht oder bei einem spez. Gewicht eines Rohöls von  $> 0,830$  bis  $300^{\circ}$  weniger als 70 Vol.-Proz übergehen, anderenfalls wird das Öl als Leuchtpetroleum deklariert. Rohpetroleum von den vorbezeichneten Eigenschaften des Schmieröls wird nur dann mit dem Schmieröllzoll nach Nr. 239 des Zolltarifs belegt, wenn es über  $50^{\circ}$  entflammt (Abel), oder höheres spez. Gewicht als 0,885 bei  $15^{\circ}$  hat, oder wenn bei der fraktionierten Destillation von 150 bis  $320^{\circ}$  weniger als 40 Vol.-Proz. übergehen, oder wenn es einen höheren Paraffingehalt als 8% besitzt.

Als leichte Mineralöle werden nach der Mineralöllzollordnung zu Nr. 239 des Zolltarifs diejenigen Mineralöle zollfrei eingelassen, deren Dichte bei  $15^{\circ}$  nicht mehr als 0,750 beträgt.

3. Verfahren von Allen und Jacobs (Bureau of Mines, Washington, Bulletin 1911, 19) vermeidet die Nachteile der bisher beschriebenen Verfahren, bei denen der Kolbenhals als Dephlegmator wirkt, weshalb Siedebeginn und erste Destillatmengen im gläsernen Apparat anders ausfallen als im Metallapparat. Allerdings ist die Apparatur von Allen und Jacobs komplizierter und dementsprechend kostspieliger.

Der Kolben *a* von 250 ccm Inhalt (Fig. 19) ist außen mit einem metallenen Widerstandsdraht umgeben, der zur elektrischen Heizung des Kolbens dient und auch um den Hals gewickelt ist, um Dephlegmation zu vermeiden; umgeben ist der so vorbereitete Kolben mit

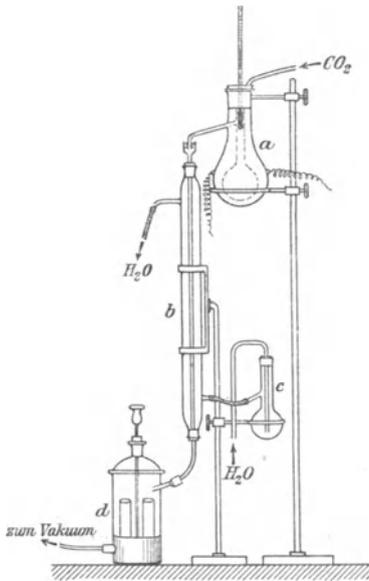


Fig. 19. Destillationsapparat von Allen und Jacobs.

einer birnenförmigen Masse aus feuerfestem Material, das zur Wärmeisolation dient. Der im ganzen 60 cm lange Liebigkühler *b* ist vertikal gestellt, damit schwerere Destillate nicht zu lange darin verweilen; aus demselben Grunde wird das Kühlwasser im Kolben *c* schwach angewärmt, wenn die Destillate sehr viscos werden. Es wird so schnell destilliert, daß 1 Tropfen in 1 s übergeht. Man destilliert 200 ccm Rohöl von  $25^{\circ}$  zu  $25^{\circ}$  bis zu  $325^{\circ}$ , läßt dann die Temperatur auf  $125^{\circ}$  sinken, verbindet die Brühlsche Vorlage *d* mit der Wasserstrahlpumpe und destilliert nun bei 16 bis 20 mm Druck abermals bis zu  $325^{\circ}$ . Die Destillate werden in Gewichtsprozenten angegeben; bei wasserhaltigen Ölen nimmt man die Destillation in einem langsamen Strom trockenem Kohlendioxyd vor.

Der für die Heizung verwendete Widerstandsdraht ist ein Nickelchromdraht (60% Ni, 18% Cr, 22% Fe), der einen Widerstand von

0,00466  $\Omega$  für 1 m bei 20° besitzt. Man verwendet anfangs einen schwachen Strom, den man gegen Schluß bei 220 V bis auf 3,5 A steigert. Der Temperaturunterschied am Boden des Kolbens und an dem seitlichen Abzugsrohr der Dämpfe beträgt bei dieser Art der Heizung maximal 10°. Die für den Heizkörper verwendete feuerfeste Masse besteht aus einem Gemisch von 100 Gewichtsteilen gepulverter Magnesia, 100 Siliciumdioxid, 40 Asbest und 10 Natriumsilicat, das mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Magnesiumchlorid zu einer gleichmäßigen Paste angerieben wird.

### Entflammbarkeit.

Als Flammpunkt einer Flüssigkeit gilt diejenige Temperatur, bei der sie so viel brennbare Dämpfe entwickelt, daß diese sich an einer über ihre Oberfläche geführten Zündflamme vorübergehend entzünden.

Die rohen Erdöle sind je nach Gehalt an leicht siedenden Bestandteilen verschieden hoch entzündlich, meistens nahe bei 0°. Einzelne benzinreichere Öle, z. B. javanisches, amerikanisches Erdöl usw., entflammen bedeutend tiefer, benzinfreie Öle dagegen, z. B. schwere hannoversche, erst zwischen 70 und 80°. Man bestimmt den Flammpunkt mittels des Abelschen Probers (Abel-P. der J. P. K.) oder bei benzin- und leuchtölfreien Ölen mit dem Penskyschen Prober (S. 380 u. 480). Für die zollamtliche Ermittlung des Flammpunktes (Grenze 50°) gelten die in der Beilage zu Nr. 28 des Nachrichtenblatts für die Zollstellen vom 15. November 1914 gegebenen ergänzenden Vorschriften (siehe auch unter Petroleum S. 380). Nach der Höhe des Flammpunktes, der als Maß für die Feuergefährlichkeit der Öle gilt, werden durch die preußische Polizeiverordnung vom 23. April 1903, abgeändert durch Erlaß des Ministeriums für Handel und Gewerbe vom 20. Januar 1906, die Mineralöle in drei Klassen geteilt.

Klasse I	Öle mit einem Flammpunkt	unter 21°
„ II	„ „ „ „	von 21 bis 65°
„ III	„ „ „ „	„ 65 „ 140°

hierbei ist bis zu 50° der Abelapparat, über 50° der Abel-Penskyapparat zu benutzen.

### Asphaltgehalt.

Der Asphaltgehalt der Erdöle ist von Bedeutung für die Wertbestimmung sowie für die Zersetzlichkeit des Materials, wenn man ihn im ursprünglichen Öl und im Destillationsrückstand in gleicher Weise bestimmt. Asphaltarm sind im allgemeinen die pennsylvanischen und russischen Erdöle, während die dunklen elsässischen und schweren hannoverschen Öle, die californischen, mexikanischen und Texasöle erheblichere Mengen Asphalt enthalten; eine Mittelstellung nehmen die galizischen und rumänischen Öle ein. Man benutzt zur Bestimmung des Asphaltgehaltes die nachfolgenden Methoden; die hiernach durch Benzin oder Essigester ausgefällten Mengen harter Asphaltstoffe bzw. die durch Alkohol in ätherischer Lösung ausgefällten weicheren Asphaltstoffe stellen

aber nicht absolute Werte dar, sondern nur Vergleichswerte, die je nach dem angewendeten Fällungsmittel verschieden hoch ausfallen und nur einen Teil der im Öl gelösten Asphaltstoffe ausmachen. Da die durch Benzin abgeschiedenen Stoffe von der chemischen Zusammensetzung und den Siedegrenzen des benutzten Benzins abhängig sind — Gehalt an aromatischen Verbindungen und höhere Siedegrenzen bedingen größeres Lösungsvermögen für Asphaltstoffe —, so wird ein „Normalbenzin“ zur Fällung benutzt, das stets in derselben Zusammensetzung geliefert wird und das spez. Gewicht 0,695 bis 0,705 bei 15° sowie die Siedegrenzen 65 bis 95° hat (s. S. 371). Beim Lagern der Öle nimmt der Asphaltgehalt etwas zu (Holde, Mitteilungen 27, 146; 1909); entsprechend der Lichtempfindlichkeit von Asphalt ist die Zunahme an Asphaltstoffen (Meyerheim, Chem.-Ztg. 34, 454; 1910) im Lichte größer als im Dunkeln. Da die folgenden Asphaltbestimmungsmethoden für Schmieröle ausgearbeitet sind, hat man Erdöle vor der quantitativen Prüfung auf Asphaltstoffe von Benzin und Petroleum durch Destillation zu befreien.

#### Qualitativer Nachweis.

1 ccm Öl wird in einem etwa 20 mm weiten Reagensglas in 40 ccm Normalbenzin gelöst und der Ruhe überlassen. Bei Gegenwart von benzinunlöslichem Asphalt zeigen sich entweder sofort, oder längstens nach 24stündigem Stehen der Lösung dunkle Flocken, welche beim Abfiltrieren auf dem Filter asphaltartiges Aussehen zeigen, auf dem Wasserbad nicht schmelzen und sich im frisch gefällten Zustande in Benzol leicht lösen.

Löst man 1 ccm Öl in 25 ccm Äther und fügt 12½ ccm Alkohol hinzu, so fallen die in Benzin unlöslichen harten Asphaltstoffe mit den weichereren Asphaltstoffen, gemischt mit paraffin- bis erdwachsartigen Bestandteilen, zusammen als flockiger, in Benzol löslicher Niederschlag aus, welcher sich in der Regel zu einer zähen, an den Wandungen des Gefäßes sich ablagernden Masse zusammenballt.

#### Quantitative Bestimmung.

1. In Benzin unlöslicher Asphalt (Hartasphalt). 5 g Öl werden in einem hohen Erlenmeyerkolben mit dem 40fachen Volumen Normalbenzin (gewöhnlich 220 ccm, das spez. Gewicht des Öles im Mittel zu 0,91 angenommen) tüchtig geschüttelt. Bei asphaltreichen Ölen sind 1 bis 2 g Öl und die entsprechende Menge Benzin (44 bzw. 88 ccm) anzuwenden. Nach Stehen über Nacht bei 15—20°, vor direktem Sonnenlicht geschützt, wird der Hauptteil der Lösung durch zwei übereinandergestellte Faltenfilter von Normalfiltrierpapier (Marke Weißband 589 von Schleicher und Schüll) dekantiert. Dann wird die Hauptmenge des Niederschlages auf das Filter gebracht und unter Nachspülung der Flasche mit reinem Normalbenzin so lange gewaschen, bis das Filtrat keinen öligen Verdampfungsrückstand mehr gibt. Hierauf wird der Asphalt baldmöglichst vom Filter durch heißes Benzol abgelöst; die Lösung wird durch Destillation von der Hauptmenge des Benzols befreit und

dann in eine tarierte Schale gespült. (Fremde, durch Petroleumbenzin aus den Ölen niedergeschlagene Verunreinigungen, die benzolunlöslich sind, können bei Anwendung eines gewogenen Filters besonders ermittelt werden; siehe auch S. 341.)

Nach dem Eindampfen der Benzollösung wird der in der Schale verbleibende Rückstand durch Auskochen mit absolutem Alkohol in der unter 2. angegebenen Weise von Paraffin, das bisweilen mitausfallen kann (Ubbelohde und Allen, Chem. Umschau 20, 192; 1913), befreit. Ist der Asphaltgehalt nach vorstehender Methode sowohl im ursprünglichen Öl als in dem bei Zimmerwärme filtrierten Öl ermittelt, so ergibt die Differenz beider Bestimmungen den Gehalt an suspendiertem Asphalt.

Eine bemerkenswerte, apparativ freilich etwas anspruchsvollere Abänderung der vorstehenden Methode haben Tausz und Lüttgen (Petrol. 14, 653; 1919) vorgeschlagen, indem sie mit 0,2 bis 0,5 g Substanz arbeiten, die sie auf der Mikrowage im Schleudergläschen von nebenstehender Form (Fig. 20) abwägen (Leergewicht nicht > als 75 g). Die Gläschen werden bei einseitig abgehängter Wagschale an die Mikrowage gehängt (von W. F. Kuhlmann, Hamburg, geliefert; vgl. Bd. I, S. 361), dann werden aus einem Haldeschen Wägegglas 2 bis 3 Tropfen des zu prüfenden Öles eingewogen. Feste Ausgangsprodukte werden in Lösung in Chloroform oder Benzol eingebracht und nach Verdampfen des Lösungsmittels gewogen. Die Probe wird im Schleuderglas, das immer nur an dem zum Halten des Aluminiumbügels dienenden Glashäkchen *a* mit Pinzette oder einem Seidenlappen angefaßt wird, mit 1 ccm chemisch reinem Benzol und etwa 20 ccm Benzin versetzt und dann sofort auf einer 3000 Umdrehungen pro Minute machenden Zentrifuge geschleudert. Nach 10 min kann die geklärte Lösung vom Niederschlag abgegossen werden, der ungetrocknet wiederholt in gleicher Weise mit 1 ccm Benzol und 20 ccm Benzin behandelt wird, bis die Lösung farblos wird. Alsdann werden die Gläschen vorsichtig aus den Schleudershülsen, in denen sie auf einem Gummiring ruhen, herausgenommen, bei 100° 15 min getrocknet und gewogen. Engler hat die vorstehende Methode als sehr brauchbar gefunden.

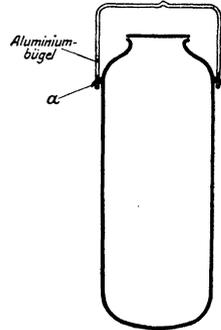


Fig. 20. Schleudergläschen nach Tausz.

2. In Alkoholäther (1 : 2) unlöslicher Asphalt (Weichasphalt). 2,5 g Öl werden im 25fachen Vol. (68,7 ccm) Äthyläther (spez. Gewicht 0,72) gelöst und mit dem 12½fachen Vol. (34,4 ccm) 96-gewichtsprozentigem Alkohol unter langsamem Eintropfen aus Bürette und ständigem Schütteln versetzt. Nach 5stündigem Stehen bei 15° filtriert man durch ein Faltenfilter (Weißband 589 von Schleicher und Schüll), wäscht mit Alkoholäther (1 : 2) aus, bis etwa 20 ccm Filtrat, eingedampft nicht mehr ölige Stoffe, sondern höchstens Spuren (1 bis 2 mg) pechartiger Bestandteile aufweisen. Das ausgewaschene Asphaltpech, welches meistens noch erdwachsartige Stoffe enthält, löst man

in heißem Benzol; den eingedampften Rückstand kocht man in tariierter Glasschale unter intensivem Zerreiben des Pechs mit einem Glasstab so lange mit etwa je 30 ccm absolutem Alkohol aus (Engler und Albrecht, Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 913; 1901), bis die Auszüge nach dem Erkalten und kräftigem Umschütteln keine Paraffinniederschläge mehr geben. Der Rückstand wird bei  $105^{\circ} \frac{1}{4}$  h getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

### Paraffingehalt.

a) Für zollamtliche Zwecke. Von 100 g Erdöl werden in tubulierter Glasretorte alle bis  $300^{\circ}$  (Thermometer im Dampf) übergehenden Teile rasch abdestilliert. In eine neue gewogene Vorlage (ohne Kühler) treibt man dann sämtliche Öle bis zur vollständigen Verkokung des Rückstandes ohne Thermometer über und bestimmt das Gesamtgewicht des überdestillierten schweren Öles; in diesem wird der Paraffingehalt nach Engler-Holde bestimmt, wobei aus dem Paraffingehalte des Schwerölestillats durch Umrechnung der Paraffingehalt in 100 g des zur Untersuchung verwendeten Erdöls erhalten wird. Beträgt der Paraffingehalt des Erdöls mehr als 8%, so wird es zolltechnisch nicht als rohes Erdöl, sondern als Schmieröl bezeichnet.

Man löst 5 g der Substanz bei Zimmerwärme in einem Gemisch von gleichen Volumenteilen absolutem Alkohol und Äthyläther bis zur klaren Lösung auf, fügt unter beständiger Abkühlung bis auf  $-20^{\circ}$  gerade so viel des Gemisches von Alkohol und Äther zu, bis alle öligen Teile gelöst und nur Paraffinflocken sichtbar sind. Bei stark paraffinhaltigen Ölen empfiehlt es sich, zunächst (evtl. unter Erwärmen) in Äther zu lösen und dann den gleichen Raumteil Alkohol zuzusetzen. Das abgeschiedene Paraffin wird auf einem durch Viehsalz und Eis ( $-21^{\circ}$ ) gekühlten Trichter (siehe Fig. 21) von der ätherisch-alkoholischen Lösung durch Filtration unter schwachem Saugen getrennt und von etwa noch anhaftendem Öl durch Waschen mit entsprechend stark gekühltem Alkoholäther befreit. Die Waschung erfolgt so lange, bis 5 ccm des Filtrats nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen beim Erkalten nicht mehr flüssigen, sondern paraffinartigen Rückstand ergeben. Zu langes Auswaschen ist wegen der immerhin merklichen Löslichkeit des Paraffins im Fällungsgemisch zu vermeiden. Dann wird das gesamte Filtrat nochmals eingedampft, in wenig Alkoholäther gelöst, auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt und etwa noch ausfallendes Paraffin abfiltriert und ausgewaschen. Die vereinigten Paraffinniederschläge werden dann mit heißem Benzol in eine tarierte Glasschale gespült. Ergibt sich nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade und darauffolgendem Abkühlen der Schale, daß das Paraffin von harter Beschaffenheit ist, so wird es im Trockenschrank  $\frac{1}{4}$  h bei  $105^{\circ}$  erhitzt und nach Abkühlung im Exsiccator gewogen; weiches, unter  $45^{\circ}$  schmelzendes Paraffin, wird zweckmäßig nur bei etwa  $50^{\circ}$  im Vakuum-exsiccator einige Stunden getrocknet, bevor es gewogen wird.

Durch mitgefallene harzartige Stoffe braun gefärbtes Paraffin wird durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol und Dekantieren von dem größtenteils ungelöst bleibenden Harz getrennt. Genügt dies Verfahren nicht, so muß man mit einigen Prozent konz. Schwefelsäure raffinieren.

Sind feste Paraffinmassen zu prüfen, so wägt man 0,5 bis 1,0 g ab und löst in 10 bis 20 ccm Alkoholäther (siehe auch S. 407).

Zu den gefundenen Paraffinmengen addiert man in Rücksicht auf die teilweise Löslichkeit des Paraffins im Alkoholäther 0,2% bei völlig flüssigen Ölen, 0,4% bei solchen Ölen, die schon bei +15° Abscheidungen zeigen, und 1% bei festen Massen.

Das Verfahren zeigt die im Destillat wirklich vorhandenen Paraffingehalte nur insoweit an, als härtere zur Kerzenfabrikation geeignete Paraffine in Frage kommen. Weichere, erheblich unter 50° schmelzende Paraffine werden nicht völlig ausgefällt, sondern bleiben bei -20° in nicht unerheblichen Mengen in alkoholisch-ätherischer Lösung; sie können aber durch nochmaliges Auflösen des eingedampften Filtrats in wenig Alkoholäther (2 : 1) zum größten Teil bei -20° bis -21° ausgefällt werden.

Bei der Destillation des Erdöls, wie sie übrigens nur für dunkle Öle nach obiger Vorschrift nötig ist, wird auch ein geringer Teil des Paraffins zersetzt und im Destillat nicht wiedergefunden.

Die Fehlerquelle macht sich um so mehr bemerkbar, je höher der Paraffingehalt des Erdöls ist. Dies bestätigt Scheller (Petrol. 8, 905; 1912/13), der die rohen Erdöle einerseits mit direktem Feuer, andererseits mit Wasserdampf destillierte und im Destillat jedesmal den Paraffingehalt nach Engler-Holde bestimmte. Er erhielt hierbei folgende Werte:

Tabelle 5.

Erdöl von	Campina	Policiori	Boryslawrückstand
Paraffingehalt im Crackdestillat %	5,7	13,1	12,3
Paraffingehalt im Wasserdampfdestillat . . . . . %	11,3	16,7	17,9

b) Bestimmung nach Scheller zur Ermittlung des wahren Paraffingehalts der Öle unter Vermeidung einer Destillation. Nachdem von dem Erdöl die leicht siedenden Anteile bis 250° ab-

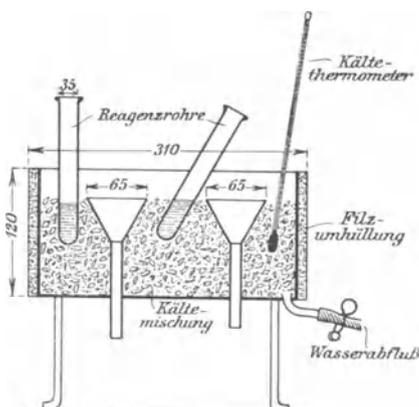


Fig. 21. Kältetrichter für Paraffinfiltration.

getrieben sind, wird der Rückstand mit leicht siedendem Benzin in einen Scheidetrichter gespült und mit 50% eines Gemisches gleicher Teile Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Nach 24- bis 36stündigem Stehen bei mäßiger Temperatur wird die Säure abgelassen, das Öl mit Benzin in einen zweiten Scheidetrichter gespült, warm gelaugt und sehr gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Benzins wird der helle Rückstand gewogen und darin das Paraffin nach Engler-Holde bestimmt. Da es gewöhnlich braungefärbt ist, wird es von den Spuren harzartiger Stoffe durch Behandeln mit heißem Alkohol getrennt. Die Unterschiede der so direkt im rohen Erdöl und der im Schweröldestillat nach Engler-Holde bestimmten Paraffingehalte gehen aus nachfolgender Tabelle hervor:

Tabelle 6:

Erdöl von	Policiori	Campina	Boryslaw	Grossny
Paraffingehalt nach der Crackdestillation, aus dem Paraffingehalt des Destillats ermittelt . . . . .	4,9	3,0	6,0	6,4
Paraffingehalt im Erdöl direkt bestimmt . . . . .	5,1	5,1	7,4	8,5

Hiernach kann der Verlust an Paraffin bei der Crackdestillation ganz bedeutend sein; die Neigung zur Zersetzung ist aber bei den verschiedenen Erdölen verschieden. Der wirkliche Paraffingehalt kann also nur durch direkte Bestimmung im rohen Erdöl ermittelt werden. Freilich ist diese Methode etwas umständlich und zeitraubender als die früher übliche; außerdem wird technisch auch nie der gesamte Paraffingehalt gewonnen, sondern, um das Paraffin abscheiden zu können, muß es zuvor immer einer Destillation unterworfen werden.

c) Methode von Schwarz und v. Huber (Chem. Umsch. 20, 242; 1913). Bei dieser Methode fallen bei einmaliger Fällung auch die Weichparaffine mit aus; auch kann die Temperatur bei der Filtration ohne Schaden für das Ergebnis bis auf  $-15^{\circ}$  steigen. Die Methode wird daher neuerdings mehrfach bevorzugt.

1 bis 5 g Destillat (von Paraffinmassen entsprechend weniger) werden bei Zimmerwärme in möglichst wenig Butanon (Methyläthylketon) gelöst, das durch Zusatz von etwa 1,3% Wasser auf das spez. Gewicht 0,812 bei  $20^{\circ}$  gebracht wurde. Man kühlt auf etwa  $-20^{\circ}$  ab und setzt noch so viel Butanon hinzu, daß in der Kälte sämtliches Öl gerade gelöst ist. Der Niederschlag wird auf einem Kältetrichter (Fig. 21) abfiltriert und mit gekühltem Butanon 0,812 bei Temperaturen nicht über  $-15^{\circ}$  unter Umrühren mit dem Thermometer ölfrei gewaschen. Im allgemeinen genügt 4- bis 5 maliges Auswaschen mit je 5 bis 10 ccm Butanon, bis einige Kubikzentimeter der Waschflüssigkeit nach dem Abdampfen keine Spur Öl mehr hinterlassen. Das Paraffin wird dann nach dem Herausnehmen des Filters aus dem Kältetrichter in heißem Benzol gelöst und in üblicher Weise eingedampft und gewogen.

Bei einmaliger Fällung nach dieser Methode stimmen die Resultate mit denjenigen des Verfahrens von Engler-Holde (zweimalige Fällung), sowohl der Menge wie dem Schmelzpunkt des Gesamtparaffins nach völlig überein.

### Aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die chemische Konstitution und die Mengenverhältnisse der im Erdöl und seinen Produkten enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind für deren technische Verarbeitung und kommerzielle Verwertung von besonderer Bedeutung. Nach Kraemer und Böttcher (Gewerbefleiß 1887, 637) ist für die Güte eines Leuchtöls der Gehalt an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen maßgebend, und ein Leuchtöl brennt um so besser, je ärmer es an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist. Nach Wegers eingehenden Prüfungen (Chem. Ind. 28, 24; 1905) ist der Gehalt an Carbüren ein wichtiger Maßstab für die Güte eines Leuchtöls.

Bei der Untersuchung eines Erdöls auf aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden die Destillate und in der Regel nicht das Erdöl selbst nach den weiterhin beschriebenen Methoden geprüft.

a) Formolitreaktion (Methode von Nastjukoff). Bei der Behandlung mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure werden Paraffinkohlenwasserstoffe und gesättigte Naphthene nicht angegriffen, Olefine geben eine rotbraune, sirupöse Flüssigkeit, partiell hydrierte Naphthene einen rotbraunen, in Wasser leichtlöslichen Niederschlag, aromatische Kohlenwasserstoffe einen lebhaft roten oder grünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der den Namen Formolit führt.

Unter „Formolitzahl“ versteht man die Menge lufttrockener Formolite in Grammen, die man aus 100 ccm Öl nach der unten beschriebenen Methode erhält. Die Formolitzahl gibt demnach nicht den wirklichen Prozentgehalt an aromatischen und partiell hydrierten Kohlenwasserstoffen, sondern nur ein Vergleichsmaß für den Gehalt an wasserunlösliche Formolitniederschläge gebenden Kohlenwasserstoffen. Je nach der Temperatur, der Menge der angewandten Reagenzien, der Reihenfolge, in der die Reagenzien hinzugefügt worden sind, der Zeit, in welcher diese Einwirkung stattfindet, fallen die Resultate verschieden aus. Nach Herr (Chem.-Ztg. 33, 327; 1909 und Petrol. 4, 1284, 1339, 1397; 1908/09) weichen die Formolitzahlen der gereinigten und unge reinigten Öle so stark voneinander ab, daß man für erstere kleinere als auch größere Formolitzahlen als für letztere erhält.

Marcussons Arbeitsweise für Mineralschmieröle (Chem.-Ztg. 35, 729; 1911): 27 g Öl werden in einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt in 50 ccm Normalbenzin gelöst und in dieser Lösung, unter Vermeidung des Schüttelns, mit 30 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Zu dem Gemisch läßt man dann unter Kühlung mit Eiswasser 15 ccm 40 proz. Formaldehydlösung hinzufießen und schüttelt nun, unter zeitweisem Belassen in der Kühlflüssigkeit, so lange um, bis keine Erwärmung mehr eintritt. Das Reaktionsprodukt läßt man noch  $\frac{1}{2}$  h bei Zimmerwärme stehen und führt es dann in einen zweiten 1 l fassenden,

mit 200 ccm Eiswasser beschickten Kolben unter Nachspülen mit Wasser über. Die saure Flüssigkeit wird nun mit Ammoniak übersättigt und der entstehende Niederschlag auf einer weiten Nutsche abgesaugt. Man wäscht zunächst mit Benzin zur Entfernung des im Niederschlag befindlichen Öls, hierauf mit Wasser behufs Entfernung von Ammoniak. Der Niederschlag wird schließlich bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Aus der vom wässerigen Filtrat im Scheidetrichter abgehobenen Benzinlösung gewinnt man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht reagierenden Anteile der Schmieröle zurück.

b.) Valenta (Chem.-Ztg. 24, 266; 1900) fand, daß Dimethylsulfat die aromatischen Kohlenwasserstoffe leicht bei Zimmerwärme auflöst, die gesättigten mit offener Kette aber ungelöst läßt. Graefe zeigte (Chem. Umsch. 14, 112; 1907), daß das Verfahren bei Mischung von hochsiedenden Steinkohlenteerölen und Mineralölen fast theoretische Werte liefert, wenn man nach Valentas Vorschrift 1 Vol. Öl im Meßzylinder mit der 1½- bis 2fachen Menge Dimethylsulfat schüttelt. Bei Braunkohlenteerölen tritt ein konstanter Fehler von etwa 10% auf, der von der stärkeren Löslichkeit der letzteren Öle herrührt. (Vorsicht wegen der starken Giftigkeit des Dimethylsulfats!)

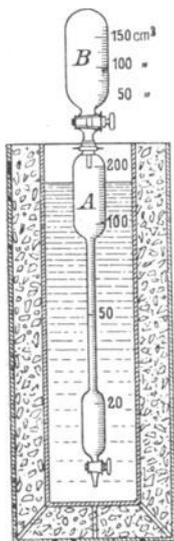


Fig. 22. Apparat zum Edeleanu-Verfahren.

c) Nach Holde lösen sich aromatische Kohlenwasserstoffe leicht in Anilin, dagegen aliphatische und Naphtenkohlenwasserstoffe nicht. Die quantitative Bestimmung der aromatischen gelingt annähernd genau nur bei den leichteren Ölen (Benzin, Petroleum). Bei den schweren (Schmierölen z. B.) beeinflußt die Gegenwart der aromatischen Bestandteile, z. B. Teeröle, das Ergebnis. Das Verfahren ist daher noch durchzuarbeiten.

d) Trennung der aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe mittels flüssigen Schwefeldioxyds. Edeleanu (Petrol. 9, 862; 1913/14) benutzt für die Bestimmung der aromatischen und cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Petroleumdestillaten flüssiges Schwefeldioxyd, in welchem sich bei tiefer Temperatur die aromatischen und anderen cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe auflösen, während die Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffe nahezu ungelöst bleiben. Nach Marcusson und Tausz (Zeitschr. f. angew. Chemie 32, 175; 1919) werden aber auch Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffe merklich von flüssiger schwefeliger Säure gelöst.

Versuchsausführung<sup>1)</sup>: Die starkwandige, graduierte Bürette A von 200 ccm Inhalt, beiderseits birnenförmig ausgeblasen und mit gegen Hinausdrücken geschütztem Ablaufhahn versehen (siehe Fig. 22), wird mit 50 ccm des zu untersuchenden Destillats gefüllt. Das starkwandige,

<sup>1)</sup> Lieferant der Apparatur: Dr. Robert Muencke, Berlin.

zylindrische, graduierte Gefäß *B* von etwa 230 ccm Inhalt, welches ebenfalls einen gegen Hinausschleudern geschützten Hahn besitzt, beschickt man mittels einer durch den Hahn geführten Glaskapillare unter Vermeidung von Erwärmung mit einer dem doppelten Gewicht des angewendeten Öles entsprechenden Menge flüssigen Schwefeldioxyds. Nachdem man beide Gefäße in einem Kältebad auf  $-12^{\circ}$  abgekühlt hat, verbindet man sie mit einem gut schließenden Korkstopfen und verstärkt die Verbindung durch Kupferdraht. Man läßt nun aus dem zylindrischen Gefäß so viel Schwefeldioxyd in die Bürette fließen, bis sich in deren unterem Teile nach dem Umschütteln eine geringe, nicht mehr schwindende Flüssigkeitsschicht bildet und läßt  $\frac{1}{3}$  des noch übrigbleibenden Schwefeldioxyds in die Bürette einfließen. Man kühlt von neuem auf  $-12^{\circ}$ , schüttelt durch und zieht die untere Flüssigkeitsschicht, welche die in schwefliger Säure gelösten Bestandteile enthält, in ein Dewargefäß ab. Man verfährt in gleicher Weise mit den übrigen  $\frac{2}{3}$  des Schwefeldioxyds und läßt jedesmal die Schwefeldioxydlösung in dasselbe Gefäß hineinfließen. In der Bürette verbleiben die nicht gelösten gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Bei hochsiedenden Destillaten, wie Gasöl oder Schmieröl, genügt es, aus den beiden gewonnenen Produkten das Schwefeldioxyd zu verdunsten und die Mengenverhältnisse der beiden Kohlenwasserstoffgruppen entweder durch direktes Wägen oder aus dem spez. Gewicht der beiden gemessenen Produkte zu berechnen.

Bei verhältnismäßig niedrig siedenden Destillaten, wie Benzin und Leuchtöl, können beim Verdunsten des Schwefeldioxyds durch Mitreißen leicht siedender Anteile Verluste entstehen. Um diese zu vermeiden, empfiehlt es sich, bei solchen Destillaten die schweflige Säure nicht zu verdampfen, sondern in einem geschlossenen Gefäß mittels einer alkalischen Lösung zu absorbieren. Im letztgenannten Falle wird die Bestimmung in folgender Weise zu Ende geführt:

Nachdem man die Schwefeldioxydlösung abgelassen hat, verbindet man die Bürette mittels eines Korkstopfens mit dem Glaskolben (Fig. 23) und läßt allmählich die mit schwefliger Säure behandelte Ölschicht durch ein enges Rohr in einer Alkalilösung aufsteigen. Nach der Neutralisation des Schwefeldioxyds und Abkühlen des Kolbeninhalts lüftet man den Stopfen und läßt durch den Seitenansatz so lange Wasser zufließen, bis sich alles Öl im graduierten Teil des Halses gesammelt hat. Man liest nun das Volumen der Ölschicht ab, bestimmt das spez. Gewicht und berechnet aus den erhaltenen Daten die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem Gewicht des ursprünglichen Destillats ergibt den Gehalt an aromatischen und cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

C. Harries (Verhandl. des Vereins f. Gewerbefleiß 1920) hat die stärkere Löslichkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit mehreren

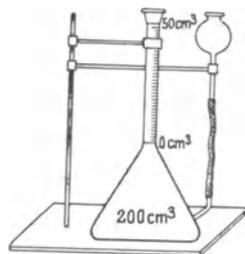


Fig. 23. Apparat zum Edeleanu-Verfahren.

ungesättigten Bindungen und partiell hydrierter cyclischer Kohlenwasserstoffe in flüssiger schwefliger Säure benutzt, um aus Braunkohlenteeröl (sog. Paraffinöl), dessen einfach ungesättigte, in schwefliger Säure neben den Paraffinkohlenwasserstoffen unlösliche Kohlenwasserstoffe er durch Ozonisation in Fettsäuren überführt, von den durch Ozonisation leicht verharzenden Kohlenwasserstoffen mit mehreren ungesättigten Bindungen zu befreien. Diese Feststellungen geben auch einen weiteren Fingerzeig für den technisch analytischen Bereich des Edeleanu-Verfahrens.

e) Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe nach W. Hess (Zeitschr. f. angew. Chemie 33, 147, 176; 1920). Die

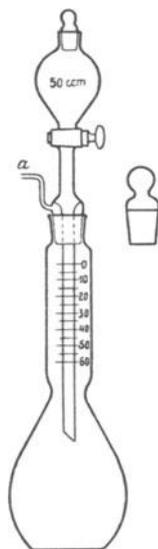


Fig. 24. Apparat von Hess.

Methode beruht auf der Überführung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in ihre Mononitroderivate und deren Löslichkeit in konz. Schwefelsäure. Hess begegnet den Mängeln der übrigen Methoden (Giftigkeit von Dimethylsulfat, unbequemes Manipulieren mit flüssiger  $\text{SO}_2$ , teure Apparatur usw.), indem er in einem Kolben der nebenstehenden Form (Fig. 24) 60 ccm des zu prüfenden Destillats mit 200 ccm konz. Schwefelsäure von  $66^\circ \text{ Bé} = 94$  bis  $95\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  unter Umschütteln 5 bis 10 min in Eiswasser behandelt und dann unter weiterer Kühlung mit Eiswasser 50 g Nitriersäure aus dem Tropftrichter unter kräftigem Umschütteln 15 bis 20 min lang zulaufen läßt. Bei über 30% an aromatischen Kohlenwasserstoffen muß die Menge Nitriersäure vermehrt werden. Die Nitriersäure besteht aus 1 Teil Salpetersäure ( $43^\circ \text{ Bé} = 70\% \text{ HNO}_3$ ), die unter Erwärmen auf  $40$  bis  $45^\circ$  durch Luftdurchblasen von salpetriger Säure ganz befreit und hell ist, und 2 Teilen Schwefelsäure ( $66^\circ \text{ Bé}$ ). Nach Beendigung der Einwirkung füllt man den Kolben bis zur obersten Marke mit konz. Schwefelsäure, setzt den eingeschliffenen Stopfen auf, schüttelt  $\frac{1}{4}$  min kräftig durch und läßt einige Stunden, am besten über

Nacht stehen. Das abgelesene Volumen des nicht angegriffenen Öls, dessen Temperatur bei der Ablesung zu berücksichtigen ist, wenn sie zu weit von Zimmerwärme entfernt ist, gibt zuzüglich 1 ccm Korrektur für die in der konz. Schwefelsäure lösliche Menge unveränderter Kohlenwasserstoffe, deren Gesamtmenge bzw. die Differenz gegenüber den angewandten 60 ccm die Menge aromatischer Kohlenwasserstoffe in 60 ccm an. Bei dieser Form der Versuchsausführung entstehen nur Mononitroderivate. Nimmt man stärkere Schwefelsäure, so bilden sich leicht Binitroderivate, die in konz. Schwefelsäure weniger löslich sind.

f) Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mittels Quecksilberacetat. Wie Engler festgestellt hat, sind Olefine und ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe in wässrigem Mercuriacetat in der Kälte löslich und werden beim Kochen oxydiert, während gesättigte Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen werden. Tausz (Zeit-

schrift f. angew. Chemie 32, 317; 1919) hat die Methode folgendermaßen ausgebildet:

Zur Oxydation benutzt man einen Rundkolben, an dessen Hals seitlich ein Kühler angeschmolzen ist, den man als Rückfluß- wie als absteigenden Kühler verwenden kann; in dem geraden Hals ist ein Rohr eingeschmolzen, das bis 2 mm über dem Boden reicht und zur Einleitung von Wasserdampf dient. Zur Vermeidung von Verlusten leicht siedender Anteile ist auf den Rückflußkühler eine mit Alkohol-Kohlensäure zu kühlende Spirale aufgesetzt; auch beim Abdestillieren der mit Quecksilberacetat nicht reagierenden Bestandteile ist zweckmäßig an den Kühler ein Vorstoß angeschmolzen, der durch Alkohol-Kohlensäure gekühlt wird.

Für jedes Öl bestimmt man zunächst eine sog. Apparatenkonstante, indem man 50 ccm Öl ohne Zugabe von Quecksilberacetat mit Wasserdampf destilliert und dabei die Verluste durch Verdampfung und Löslichkeit in Wasser ermittelt; sie betragen bei Benzin und Leuchtöl 0,2 bis 1,2 ccm.

Bei leicht siedenden Ölen (Benzin) gibt man 30 g<sup>r</sup> Quecksilberacetat, in 500 ccm Wasser gelöst, in den Kolben, läßt durch den Kühler 50 ccm der Probe und 15 ccm Alkohol fließen, verschließt Kühler und freies Ende des eingeschliffenen Glasrohrs und schüttelt 5 min durch. Man erhitzt 8 h auf stark siedendem Wasserbade am schräg aufwärts gestellten Kühler, stellt dann den Kühler abwärts und destilliert die nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf ab. Zur Entfernung von Essigsäure wäscht man die Kohlenwasserstoffe mit 100 ccm verdünnter Natronlauge, zur Beseitigung etwa gebildeter Aldehyde und Ketone mit 100 ccm Natriumbisulfidlösung. Unter Berücksichtigung der Apparatenkonstante berechnet man aus dem gefundenen Volumen an gesättigten Kohlenwasserstoffen den Gehalt an ungesättigten Anteilen.

Bei höher siedenden Ölen (Leuchtpetroleum) übergießt man 30 g Quecksilberacetat mit 30 ccm Alkohol, läßt 50 ccm der Probe zufließen und schüttelt den verschlossenen Kolben 5 min; nach Zugabe von 500 ccm Wasser wird 8 h auf dem Wasserbade mit schräg gestelltem Kühler erhitzt und im übrigen, wie vorstehend beschrieben, verfahren.

### Schwefelgehalt.

Im rohen Erdöl finden sich eine ganze Reihe von Schwefelverbindungen, wie freier Schwefelwasserstoff, Sulfide, Thioäther, Schwefelsäureester, Mercaptane usw., unter Umständen auch freier Schwefel vor. Für die Verarbeitung der Öle spielen diese Verbindungen insofern eine Rolle, als sie, insbesondere bei Leuchtölen oder Benzin, je nach ihrer Menge eine entsprechend stärkere oder veränderte chemische Behandlung der Raffinate verlangen.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes sind eine ganze Reihe von Verfahren in Vorschlag gebracht worden, von denen die zuverlässigsten hier angeführt seien.

1. Verfahren von Engler-Heusler. Diese besonders für die Prüfung von Leuchtpetroleum ausgearbeitete Methode (S. 385) beruht darauf, die Substanz in kleinen, vor und nach dem Versuch zu wägenden Lämpchen zu brennen und die bei schwefelhaltigen Ölen Schwefeldioxyd enthaltenden Verbrennungsgase von alkalischer Bromlösung zu absorbieren und oxydieren. Das Verfahren läßt sich in modifizierter Form auch auf rohe Erdöle anwenden, wenn man sie durch ein geeignetes Lösungsmittel verdünnt, z. B. nach Albrecht und Spanier (Dissertationen, Karlsruhe 1907, 1910) durch eine Mischung von 5 Gewichtsteilen Äther, 45 absolutem Alkohol, 20 Amylacetat und 20 Gewichtsteilen mit metallischem Natrium behandelten Leuchtölraffinat, dem das Roherdöl je nach seiner Zähflüssigkeit zu 5 bis 10% zugesetzt wird.

2. Schwefelbestimmung nach Rothe eignet sich besonders bei benzin- und leuchtölfreien Ölen, die, wenn sie erheblichen Asphaltgehalt haben, auch in Lösung auf der Lampe schwer brennen. In einem Rundkolben aus Jenaer Glas von etwa 200 bis 250 ccm Inhalt wägt man 3 bis 4 g des zu untersuchenden Öls ab und gibt 1,5 g reines Magnesiumoxyd und 30 bis 40 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48 hinzu. Nachdem die erste stürmische Reaktion vorüber ist (Abzug!), wird der Kolben 1½ bis 2 Stunden auf dem Sandbade mäßig erhitzt, so daß der Inhalt nur ganz schwach im Sieden erhalten bleibt. Dann wird die überschüssige Salpetersäure über freier Flamme unter stetem Schwenken des Kolbens abgeraucht und der Rückstand bis zur beginnenden Zersetzung der Nitrate erhitzt. Nach dem Abkühlen der Masse werden nochmals 10 ccm starker Salpetersäure hinzugesetzt und das Erhitzen auf dem Sandbade noch etwa ¼ h fortgesetzt, worauf der Inhalt des Kolbens über freier Flamme (zunächst Einbrenner) unter Umschwenken zur Trockne gebracht wird und dann durch starkes Erhitzen (Dreibrenner) bis zur völligen Zersetzung der Nitrate vom Rest der organischen Substanzen befreit wird. Der meist weiße Rückstand wird durch Zusatz von 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und nachfolgendes Kochen, soweit als angängig, gelöst und nach Verdünnung mit 20 bis 30 ccm destilliertem Wasser filtriert. Im Filtrat wird die Schwefelsäure mit Bariumchlorid in der üblichen Weise gefällt.

3. Schwefelbestimmung mit der Mahlerschen Calorimeterbombe (s. Bd. I, S. 431), in allen Fällen anwendbar, aber natürlich kostspieligere Apparate erfordernd. Aus einem Wägegläschen tröpfelt man 0,8 bis 1,0 g in das Platinschälchen der Mahlerschen Bombe und verschließt diese sofort, worauf das Wägeglas zurückgewogen wird. Die Bombe füllt man dann mit reinem Sauerstoff, und zwar benötigt man für Benzin 10 Atm., für Leuchtöl 15, für Gasöl 18, für Schmier- und rohe Erdöle 20, für Asphalt, Koks und Kohle 25 Atm. Nachdem die Zündung auf elektrischem Wege (8 V, 2 A) erfolgt ist, werden die Verbrennungsgase in eine Lösung von 2 g reinem Natriumcarbonat in 25 ccm Wasser geleitet. Nach gründlichem Nachwaschen der Apparatur mit destilliertem Wasser wird auf dem Wasserbad bis auf etwa 50 ccm eingedampft, wobei Eisen- und Aluminiumhydroxyd, die aus dem Zündungsdraht und der Bombenglasur stammen, ausfallen; sie werden abfiltriert und

heiß mit Wasser nachgewaschen. Nach Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und Fortkochen der Kohlensäure wird die Schwefelsäure wie üblich mit Bariumchlorid gefällt. Es ist stets so viel Material zur Bestimmung anzuwenden, daß mindestens 0,01 g Bariumsulfat zur Wägung gelangt.

## B. Benzin.

Unter „Benzin“ oder „Naphtha“ (franz.: essence, engl.-amerik.: gasoline) versteht man in der Erdölindustrie im allgemeinen die bis 150° siedenden Teile des Rohpetroleums. Das beim ersten Übertreiben der Benzinfraktionen des Rohpetroleums gewonnene „Rohbenzin“ enthält noch erhebliche Mengen über 150° siedender Teile, von denen es durch Redestillation befreit werden muß.

Es empfiehlt sich, die Bezeichnungen „Petroläther“, „Ligroin“, „Gasolin“ usw. durch die Angabe der Siedegrenzen zu ersetzen. Dietrich schlägt die Bezeichnung der Benzine entsprechend derjenigen der Benzole vor, indem angegeben wird, wieviel Prozent unterhalb 100° sieden. So würde z. B. ein 90er-Benzin ein Produkt darstellen, von dem 90% unter 100° überdestillieren. Je nach der Verwendungsart des Benzins zu Gasolingas, zu Wasch- und Extraktionszwecken, zur Speisung von Grubenlampen, als Lack- und Motorenbenzin, werden ganz verschiedene Anforderungen hinsichtlich des spez. Gewichtes und besonders der Siedegrenzen an das Produkt gestellt.

Für die meisten Verwendungszwecke wird ein reiner, möglichst schwacher Geruch, besonders bei Benzinen für Automobile usw., und wasserhelle Farbe verlangt. Geruch von ungenügend raffinierter Naphtha wird nach einigen Patenten durch geringe Zusätze von Terpentinöl, Kienöl oder durch Terpenalkohole unter gleichzeitiger Behandlung mit Alkali verdeckt. Diese Zusätze geben sich nach S. 370 zu erkennen.

Waschbenzin soll möglichst frei von über 100° siedenden und unangenehm riechenden Anteilen sein, da diese sich schwer aus den gereinigten Textilstoffen entfernen lassen. Für Extraktionsbenzin werden enge Siedegrenzen, möglichst nahe an 100°, gefordert. Einerseits sollen zur Vermeidung von Verlusten nicht zu niedrig siedende Anteile vorhanden sein, andererseits dürfen auch keine hoch siedenden Bestandteile in dem Extraktionsgut zurückbleiben und dies verunreinigen. Über die an Automobil- und Lackbenzin zu stellenden Anforderungen siehe S. 362 und 372. Die für die Lackfabrikation verwendeten Fraktionen des Erdöls sieden zwischen den oberen Siedegrenzen von Benzin und der unteren bis mittleren Siedegrenze von Leuchtöl, so daß häufig Zweifel entstehen, ob sie überhaupt noch als „Benzin“ zu bezeichnen sind. Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Lackbenzin und Leuchtpetroleum sind S. 375 angegeben.

Tetralin und Dekalin sind katalytisch hydrierte Naphthaline  $C_{10}H_{12}$  und  $C_{10}H_{18}$  vom Kp. 205–207° bzw. 189–191°; sie kommen also nur als Ersatz für die leichten Petroleumfraktionen in der chemisch-technischen Industrie, zu Extraktionszwecken und als Motorenbetriebsstoff

in Betracht. Die obigen Formeln geben nur annähernd die Zusammensetzung wieder, da die technischen Produkte keine ganz einheitlichen Stoffe darstellen. (Über ihre Herstellung und Verwendung siehe W. Schrauth, Seifensiederztg, 48, 795 ff., 816 ff. und 835 ff.)

### Spezifisches Gewicht.

Das spez. Gewicht wird mit Mohrscher Wage oder amtlich geeichten Thermo-Aräometern für leichte Mineralöle, bei nur kleineren Benzinnmengen mit Pyknometer bestimmt (siehe S. 331).

Zur Umrechnung der Zahlen auf die Normaltemperatur (15°) ist für jeden Grad Temperaturunterschied eine Korrektur von  $\pm 0,0008$  im Mittel anzubringen. Nach D. Mendelejeff ändert sich die Korrektur etwas mit der Größe von  $d$ , sie ist auch dementsprechend von der chemischen Zusammensetzung, also von der Herkunft des Benzins, abhängig. So beträgt:

Tabelle 7.

Für $d \cdot 10^3$	Korr. für 1° Temperaturänderung $\cdot 10^5$	
	für russische Öle	für pennsylvanische Öle
700 bis 720	82	86
720 „ 740	81	82
740 „ 760	80	77
760 „ 780	79	72
780 „ 800	78	68

### Verdampfungsprobe.

In Extraktions- und Motorenbenzin sollen Schweröle nicht vorhanden sein. Von dem unter 100° siedenden Handelsbenzin (spez. Gewicht 0,70 bis 0,71) darf beim Verdunsten auf schwach erhitztem Wasserbade im Uhrglas kein Rückstand hinterbleiben. Auf Papier darf das Benzin beim Verdunsten keinen Fettfleck hinterlassen. Geben beide vorstehende Proben ein negatives Ergebnis, so ist die Gegenwart von schweren Ölen ausgeschlossen. Nach Dieterich verdunsten bei Zimmerwärme an einem zugfreien Orte gute Leichtbenzine in weniger als 2 h, Mittelbenzin in nicht mehr als 2½ h und gutes Schwerbenzin in höchstens 4 h (10 ccm Benzin auf Uhrglas von 10 zu 10 min gewogen).

### Fraktionierte Destillation.

Über die Güte und Gleichmäßigkeit des Benzins gibt die fraktionierte Destillation Aufschluß. Während Rohbenzine bis 150° C und kleinere Reste noch höher destillieren dürfen, sind für rektifizierte Benzine strengere Anforderungen an die oberen Siedegrenzen festgesetzt. Da bei Motoren vor Eintritt in den Explosionsraum das Benzin in Dampf-Form übergeführt werden muß, ist es für Explosionsmotore, besonders Automobile, vorteilhaft, solche Benzine zu wählen, die leicht vergasen,

also möglichst wenig über 100° siedende Anteile enthalten, um auch bei schärferer Kälte genügender und gleichmäßiger Verdampfung sicher zu sein.

#### Handelsübliche Probe.

100 ccm Benzin werden nach den Beschlüssen der I. P., K. direkt aus dem Englerkolben in der auf S. 344 unter Erdöl angegebenen Destillationsweise destilliert und die Fraktionen von 10 zu 10° aufgefangen (siehe auch S. 376). Korrektur für herausragenden Quecksilberfaden siehe S. 346.

Ist der Barometerstand nicht normal, so ist dies bei der Angabe der Siedegrenzen und der Destillatmengen zu berücksichtigen, worauf Ubbelohde (Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 1155; 1906) und Kißling (Chem.-Ztg. 32, 695; 1908) hinweisen. Die Destillate werden nicht bei den vollen Zehnergraden abgelesen, sondern bei einer um so viel höheren oder tieferen Temperatur, als bei dem betreffenden Luftdruck der Siedepunkt des Wassers höher oder tiefer liegt als bei 760 mm Druck (für je 2,7 mm 0,1°). Daß diese Korrekturen für alle technischen und Handelszwecke völlig ausreichend sind, hat Kißling (l. c.) durch Destillation von Benzinen unter verschiedenem Luftdruck festgestellt. Diese Korrekturen sind zu berücksichtigen, sobald der herrschende Luftdruck um mehr als  $\pm 5$  mm vom normalen (760 mm) abweicht. Zweckmäßig erscheint für die Berücksichtigung des Luftdruckes bei der Destillationsanalyse ein Vorschlag, wonach Thermometer nach Fuß mit verschiebbarer Skala benutzt werden, deren 100-Punkt auf den jeweiligen Siedepunkt des Wassers eingestellt wird. Scheller (Chem.-Ztg. 37, 917; 1913) erinnert an eine von Bunte (Ann. 168, 139; 1873) angegebene Vorrichtung, welche es durch Anbringung einer kleinen Wassersäule von veränderlicher Größe gestattet, stets bei 760 mm Druck zu destillieren.

#### Destillation für zollamtliche Zwecke.

Diese Untersuchung wird nach dem auf S. 347 beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die zollamtliche Klassifizierung des Materials ist S. 348 beschrieben. Der Umstand, daß als Benzin noch ein Material zugelassen ist, welches bis 10% über 150° siedende Teile enthält, beweist, daß auch Rohbenzin als „Benzin“ behandelt wird.

#### Entflammbarkeit.

Der Flammpunkt von Benzin wird im Abel'schen Petroleumprober bestimmt; abgesehen von einigen sehr hoch siedenden Fraktionen, beginnt Benzin gewöhnlich bereits weit unter 0° zu entflammen. Lackbenzin (siehe S. 372) entflammt oberhalb + 21°.

Das mit Deckel versehene Gefäß *a* des Abel'schen Petroleumprobers (Fig. 25) wird in den zylindrischen, mit Alkohol gefüllten, etwa 60 mm hohen und 90 mm weiten Blechtopf *b* gestellt, dieser wird in einem 70 mm hohen und 160 mm weiten, gleichfalls mit Alkohol gefüllten,

emaillierten und mit Filz umwickelten Eisentopf *c* abgekühlt. Das zu prüfende Benzin wird im Abelschen Prober bis zur Füllmarke aufgefüllt, worauf durch Einfüllen von fester Kohlensäure in die Gefäße *b* und *c* eine nach Bedarf mehr oder weniger starke Abkühlung des Benzins (bis zu  $-60^{\circ}$ ) herbeigeführt wird. Der ganze Apparat wird zur Vermeidung von zu schneller Erwärmung mit Handtüchern umwickelt.

Die Zündvorrichtung wird erst kurz vor Beginn des Probens eingesetzt, um Einfrieren des Petroleums im Docht der Zündflamme und Verlöschen der letzteren während der Versuche zu verhüten. Auch der Federwerkmechanismus, welcher das Eintauchen des Zündflämmchens bewirkt, funktioniert bei der starken Abkühlung nur mangelhaft und muß öfters durch Andrehen des auf dem Deckel sitzenden Aufzugs-

knopfs während des Versuchs unterstützt werden. Im übrigen wird auf Entflammbarkeit von  $\frac{1}{2}^{\circ}$  zu  $\frac{1}{2}^{\circ}$  in gleicher Weise wie bei der Petroleumprüfung geprobt. Hierzu wird das Gefäß *a* aus dem Kältebade herausgenommen und mit einem Handtuch umwickelt. So ist vermieden, daß das aus *c* fortwährend entweichende Kohlendioxyd die Zündflamme zum Verlöschen bringt. Die Prüfung beginnt bei  $-50$  oder  $-60^{\circ}$ .



Fig. 25. Abelscher Petroleumprober.

Die Flammpunkte werden, sowohl was Barometerstand als herausragenden Alkoholfaden des Thermometers betrifft, unkorrigiert angegeben. Das gleiche gilt für die Brennpunkte, zu deren Bestimmung nach eingetretenem Entflammen des Benzins der Deckel des Petroleumprobers abgenommen wird. Nach schneller Wiedereinfügung

eines an einem Stativ eingespannten Kältethermometers in das Benzin wird von  $\frac{1}{2}^{\circ}$  zu  $\frac{1}{2}^{\circ}$  ein Lötrohrflämmchen über die Oberfläche des Benzins geführt und derjenige Punkt als Brennpunkt aufgezeichnet, bei welchem bei Annäherung des Flämmchens ein fortdauerndes Brennen der Benzinoberfläche stattfindet.

Die Flamm- und Brennpunkte einiger Benzine verschiedener Siedegrenzen wurden wie folgt ermittelt (Holde, Mitteilungen 1899, 17, 70):

Kp. 50 bis 60°	60 bis 78°	70 bis 88°	80 bis 100°	80 bis 115°	100 bis 150°
fp unter $-58^{\circ}$	$-39^{\circ}$	$-45^{\circ}$	$-22^{\circ}$	$-24^{\circ}$	$+10^{\circ}$
Bp. —	$-34^{\circ}$	$-42^{\circ}$	—	$-19^{\circ}$	$+16^{\circ}$

Die Unterschiede zwischen Flamm- und Brennpunkt sind also bei Benzin wesentlich geringer als bei höher siedenden Erdölprodukten, z. B. den Schmierölen.

Zum Vergleich der Feuergefährlichkeit seien folgende Flammpunkte angegeben:

Absoluter Alkohol (768 mm)	+12°
94 gew.-proz. Alkohol	+18°
70 proz. Alkohol	+22°
50 proz. Alkohol	+26,5°
Benzol (710 bis 713 mm)	-8°
Terpentinöl	+30 bis 32°

### Dampfdruck.

Der Dampfdruck kann bei Fragen der Lagerung u. dgl. von Benzin und ähnlichen feuergefährlichen Flüssigkeiten eine Rolle spielen. Zur Bestimmung des Dampfdrucks stellt man nach Kohlrausch (Praktische Physik S. 183) ein Toricellisches Vakuum her, indem man ein etwa meterlanges, 10 mm weites, einseitig geschlossenes Glasrohr fast ganz mit trockenem Quecksilber füllt. Die anhängenden Luftbläschen beseitigt man mittels der an der Rohrwand gleitenden größeren Luftblase oder vollkommener durch Auskochen und stürzt das alsdann ganz gefüllte Rohr mit dem Finger verschlossen unter Quecksilber um. An einer Millimeterteilung hinter oder auf dem Rohr oder mit dem Kathetometer liest man die Höhe  $H$  der Quecksilbersäule ab. Man bringt in das Toricellische Vakuum die luftfreie Substanz im Überschuß, indem man dieselbe unten mit Hilfe einer umgebogenen Pipette einführt und aufsteigen läßt. Bei stark verdampfenden Flüssigkeiten empfiehlt es sich, vorher das Rohr zu neigen, bis das Quecksilber oben anstößt, da sonst das Rohr zertrümmert wird. Die im Vakuum verdampfte Flüssigkeit drückt die Quecksilbersäule auf die Höhe  $H'$  herab;  $H - H'$  ist dann die Dampfspannung des untersuchten Stoffs. Will man die Bestimmung nicht bei Zimmerwärme ausführen, so kann man das Barometerrohr mit einem Mantel umgeben, durch den man Dampf oder entsprechend erwärmte Flüssigkeiten strömen läßt (Fig. 26). Zu  $H'$  ist zuzuzählen erstens  $\frac{h \cdot s}{13,6}$ , wenn  $s$  das spez. Gewicht und  $h$  die Höhe der

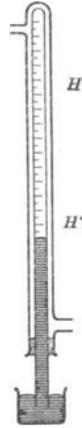


Fig. 26.  
Apparat zur Bestimmung des Dampfdrucks.

nicht verdampften Flüssigkeit auf dem Quecksilber ist, zweitens in höherer Temperatur die Spannkraft des Quecksilberdampfs selbst (zu entnehmen den Tabellen von Landolt - Börnstein [4. Aufl., S. 376, 377] oder Physikbüchern).

### Explosionsgefahr.

Zum Betrieb von Gaskraftmaschinen werden explosive Gasluftgemenge erzeugt, um durch die infolge der hohen Erhitzung der Verbrennungsprodukte auftretende Volumenvermehrung der Gase motorische Leistungen zu erzielen. Bei der Beurteilung derartiger Prozesse ist zu berücksichtigen, daß häufig die Begriffe „explosiv“ und „brennbar“ nicht scharf unterschieden werden. Explosiv sind brennbare Gase erst dann, wenn sie mit Sauerstoff, Luft oder anderen leicht oxydierenden Stoffen gemischt sind. Aber auch nicht jedes Gemenge eines brennbaren und eines oxydierenden Gases liefert ein explosives Gemisch, sondern die beiden Stoffe müssen in bestimmten Verhältnissen zugegen sein. Ist nämlich zuviel Luft zugegen, so wird dadurch das Gemisch am Entzündungsherd unter die Entzündungstemperatur abgekühlt, und aus diesem Grunde kann die Explosionswelle nicht momen-

tan durch den ganzen Gasraum hindurch fortschreiten. Dasselbe tritt ein, wenn im Verhältnis zum Sauerstoff zu viel brennbares Gas vorhanden ist; dieses wirkt dann gleichfalls als Verdünnungsmittel und kühlt dadurch das Gasgemenge unter die Entzündungstemperatur herab. Demnach gibt es nur einen vergleichsweise beschränkten Explosionsbereich, dessen untere Grenze durch Luftüberschuß und Gasmangel, dessen obere Grenze durch Überschuß an brennbarem Gas und Luftmangel bedingt wird.

1. Explosionsbereich für verschiedene Gasluftmischungen (Tab. 8) bestimmt in einer Gasbürette von 19 mm Weite, bei der das Gasgemenge über Wasser durch einen starken elektrischen Funken entzündet wird (Bunte, Journ. f. Gasbel. 44, 835; 1901).

Tabelle 8.

Art des Gases	Prozentgehalt der Mischung an brennbarem Gas		
	keine Explosion	Explosionsbereich	keine Explosion
1. Kohlenoxyd . . . . .	16,4	16,6 bis 74,8	75,1
2. Wassergas . . . . .	12,3	12,5 „ 66,6	66,9
3. Wasserstoff . . . . .	9,4	9,5 „ 66,3	66,5
4. Acetylen . . . . .	3,2	3,5 „ 55,2	52,4
5. Leuchtgas . . . . .	7,8	8,0 „ 19,0	19,2
6. Äthylen . . . . .	4,0	4,2 „ 14,5	14,7
7. Alkohol . . . . .	3,9	4,0 „ 13,6	13,7
8. Methan . . . . .	6,0	6,2 „ 12,7	12,9
9. Äther . . . . .	2,6	2,9 „ 7,5	7,9
10. Benzol . . . . .	2,6	2,7 „ 6,3	6,7
11. Pentan . . . . .	2,3	2,5 „ 4,8	5,0
12. Benzin . . . . .	2,3	2,5 „ 4,8	5,0

Diese Versuche wurden, um vergleichbare Werte zu erhalten, stets unter denselben Bedingungen ausgeführt, da die Grenzen des Explosionsbereiches nicht nur von der Natur des Gases abhängig sind, sondern auch mit der Weite der benutzten Gefäße, der Art der Zündung, dem Druck und der Temperatur variieren. Welchen Einfluß z. B. der letzte Faktor ausübt, wurde beim Kohlenoxyd festgestellt. Während nämlich die untere Explosionsgrenze für dieses Gas bei gewöhnlicher Temperatur 16% beträgt, sinkt sie bei 400° auf 14,2% und bei 600° sogar auf 7,4%.

Wie aus der Tab. 8 hervorgeht, ist der Explosionsbereich des Benzins nur ein geringer, da bereits bei 5% Benzindampf in der Luft keine Explosion mehr stattfindet. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, daß andererseits wieder bereits ganz geringe Benzinmengen in der Luft genügen, um bei Gegenwart einer Zündflamme eine Explosion hervorzurufen.

Die folgende Tab. 9 zeigt die Beziehungen zwischen Siedegrenzen, Dampfdruck, Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit und Explosionsgrenzen (Hofsäss, Journ. f. Gasbel. 58, 73; 1915).

Tabelle 9.

Art des Gases	Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit cm/s	Siedepunkt ° C	Dampfdruck bei 20° C mm Hg	Explosions- grenzen
Pentan . . . . .	57	35 bis 40	424	2,4 bis 4,9
Hexan . . . . .	54	65 „ 70	124	—
Benzol . . . . .	32	80 „ 85	75	2,65 „ 6,5
Gasolin . . . . .	68	30 „ 85	—	—
Benzin . . . . .	31	90 „ 110	—	2,1 „ 4,9

2. Prüfung der Explosivität gegebener Benzin-Luftmischungen: Man läßt in einem Gasometer in einem gemessenen Luftvolumen eine bestimmte Menge Benzin verdampfen und saugt dieses Gemisch in eine mit Quecksilber gefüllte Hempelsche Explosionspipette durch Senkung der Niveaokugel über. Zwischen den im Hals eingeschmolzenen Platindrähten läßt man einen von einem Induktionsapparat oder einem Bosch-Magneten erzeugten Funken überspringen und beobachtet dabei, ob das Gasgemisch explodiert.

### Verbrennungswärme (vgl. Bd. I, S. 352).

Seit der Benutzung des Benzins zum Betriebe von Explosionsmotoren, besonders von Automobilen (siehe auch S. 361), wird die Verbrennungswärme desselben beachtet, da die Brauchbarkeit mit dem calorimetrischen Effekt steigt. Die Bestimmung erfolgt durch Verbrennung des in einer Gelatine kapsel befindlichen Benzins in einer calorimetrischen Bombe von Berthelot, Mahler, Kröcker (Bd. I, S. 431).

Die Verbrennungswärmen (oberer Heizwert) von Benzin und Leuchtöl je kg finden sich in folgender Tabelle, in der zum Vergleich auch diejenigen einiger anderer Brennstoffe angegeben sind.

Tabelle 10.

Heizmittel	Verbrennungswärme
Benzin . . . . .	11160 bis 11225
Petroleum . . . . .	11000 „ 11100
Braunkohlenteeröl . . . . .	10407
Benzol . . . . .	10038
Motorenspiritus . . . . .	5940
Anthracit . . . . .	8000
Steinkohle . . . . .	7000 bis 7500
Braunkohle, lufttrocken . . . . .	4500 „ 5000

### Elektrische Erregbarkeit (Brandgefahr) und Leitfähigkeit.

Wiederholte, in chemischen Wäschereien vorgekommene Brände (M. M. Richter, Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien, Berlin 1893, Verlag von R. Oppenheim) waren darauf zurückzuführen, daß beim Auf- und Niederschwenken von Wollstoffen in Benzin dieses

durch die Reibung elektrisch negativ, die Stoffe elektrisch positiv geladen werden. Die so aufgespeicherten Elektrizitätsmengen gelangen beim Berühren mit leitenden Gegenständen, z. B. der Metallwand des Waschkessels oder der Hand des Arbeiters, durch Funkenbildung zur Entladung, welche das Benzin zur Entflammung bringt. Zur Vermeidung derartiger Brände ist vorgeschrieben, die Benzinwäsche in geschlossenen Gefäßen vorzunehmen, die mit der Erde leitend verbunden sind, und dem Benzin einen Zusatz zu geben, der seine Isolationsfähigkeit aufhebt und es elektrisch leitend macht, z. B. durch Zusatz von  $\frac{1}{20}\%$  ölsaurer Magnesia (Richterol), Ammoniakseife, 2% 96proz. Alkohol. Wird die beim Schwenken der Wollstoffe in Benzin entstehende Reibungselektrizität durch den leitend machenden Richterolzusatz oder dergleichen schnell abgeführt, so kann sich die Elektrizitätsmenge nie zu gefahrbringender Größe ansammeln.

Annähernd kann man sich durch folgenden Leitfähigkeitsversuch darüber informieren, ob ein Benzin gut oder schlecht leitet: Eine Blech-

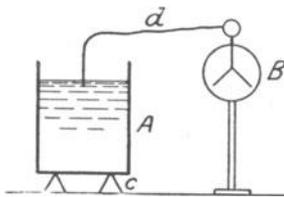


Fig. 27. Leitfähigkeitsprüfung von Benzin.

büchse *A* (Fig. 27) wird mit Benzin gefüllt und letzteres durch den Draht *d* mit dem Knopf des auf 500 oder 1000 V durch eine geriebene Ebonitstange aufgeladenen Elektroskops *B* verbunden. *A* steht dabei isoliert auf Bernsteinstückchen *c*. Ist das Benzin gut, so fallen beim Erden von *A* die Spannungen in *B* nur sehr langsam, andernfalls momentan auf 0 V. Die genaue Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Benzin kann bei normal oder annähernd gut

isolierendem Benzin nach der Siemenschen Entlademethode, bei weniger gut isolierendem Benzin ( $\kappa < 10^{-13}$ ) mittels Spiegelgalvanometers erfolgen. Näheres darüber siehe Holde, S. 93ff. Die Werte für die spez. Leitfähigkeit von Benzin haben gewöhnlich die Größenordnung  $10^{-13}$  bis  $10^{-15}$ .

Eine weitere Brandgefahr ergibt sich beim Strömen von Benzin, Äther und dergleichen durch enge Röhren, z. B. beim Fließen durch Trichter, beim Füllen von Tanks oder Kesselwagen durch enge Rohrleitungen. Durch die Reibung an den Rohrwandungen können der nichtleitenden Flüssigkeit Ladungen bis zu mehreren Tausend Volt erteilt werden, die sich bei Annäherung der Hand des Arbeiters durch Funkenbildung zu erkennen geben. Um die hiermit verbundenen Gefahren zu vermeiden, ist Vorschrift, die beim Abfüllen benutzten Trichter, Rohrleitungen, Tanks usw. leitend mit der Erde zu verbinden.

Das größere Leitvermögen des Äthers ( $\kappa = 10^{-9}$ ) im Vergleich zu demjenigen des Benzins deutet darauf hin, daß außer der Leitfähigkeit noch andere Faktoren bei der elektrischen Erregbarkeit eine Rolle spielen, z. B. der Grad der Dünnpflüssigkeit oder ein in der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeit begründetes höheres Potential zwischen Flüssigkeit und Metall. Je dünnflüssiger ein Stoff ist, um so schneller wird er bei gleicher Rohrweite und gleichen Druckverhältnissen fließen, um so stärker wird er an den Rohrwandungen sich reiben und

— ceteris paribus — sich elektrisch aufladen. So ergibt unter normalen Druckverhältnissen z. B. Petroleum, noch weniger natürlich Schmieröl, irgendwelche elektrische Erregbarkeit.

Nach Dolezalek (Zeitschr. f. d. chem. Ind. 35, 166; 1912) werden die elektrischen Erregungen (bis zu 2000 V) von Benzin, Benzol usw. an dem in Fig. 28 skizzierten Apparat geprüft, indem man die zu untersuchende Flüssigkeit durch Kohlensäuredruck aus dem Zylinder *A* durch das enge Ausflußrohr in das isoliert auf Bernstein stehende Gefäß *B* strömen läßt und die elektrische Spannung an der Wand von *B* durch ein an diese angeschlossenes Elektrometer *D* mißt.

Nach Holde (Verhandl. d. physikal. Ges. 1919, 465) rühren die auftretenden elektrischen Aufladungen von der Reibung des Isolators an den Rohrwandungen und nicht von dem sog. Lenardschen Wasserfalleffekt her, d. h. der durch die Zerreißung der Oberfläche einer Flüssigkeit auftretenden Elektrizität. Das ausgeströmte Benzin gibt seine Ladung sofort an die metallischen Wände des Auffangegefäßes bzw. an das eingehängte Elektrometerdrahtnetz *C* ab. Aufladungen treten bei Benzin regelmäßig nur bei entsprechender Trockenheit der Luft auf (bei 30 bis 57% Luftfeuchtigkeit bis zu etwa 4000 V), während bei einer Luftfeuchtigkeit von 75 und mehr Prozent Aufladungen selbst bei einem Strömungsdruck von 5 bis 6 Atm. nicht auftreten. Bei den Prüfungen der elektrischen Erregbarkeit ist daher stets der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, am besten mit einem Taupunktshygrometer (von Alexander Küchler, Ilmenau) zu bestimmen, an dem die Feuchtigkeitsprozente der Luft unmittelbar abzulesen sind.

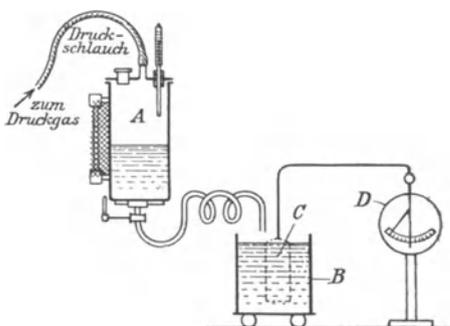


Fig. 28. Durchströmungsapparat Dolezalek-Holde zur Aufladung von Benzin usw.

### Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Qualitativ. a) Nach Holde: Mit Benzin gut ausgewaschener Petroleumasphalt, wie man ihn bei der Asphaltbestimmung in dunklen Mineralölen erhält, ist in Benzol leicht löslich. Er kann daher als Reagens auf Gegenwart von Benzol in Benzin benutzt werden, das sich bei Anwesenheit von Benzol in Berührung mit dem gepulverten ausgewaschenen Asphalt gelb bzw. bei größeren Benzolmengen braun färbt. In Alkohol ist der Asphalt auch unlöslich; es ist dies ein Vorzug gegenüber Probe b, bei welcher allerdings das Reagens bequemer zu beschaffen ist.

b) Nach Dieterich: Das als Drachenblut bezeichnete Harz ist in Benzol (freilich auch in Spiritus, Methylalkohol, Aceton, Äther) mit

roter Farbe löslich, in Benzin jedoch unlöslich. Schüttelt man mit Drachenblut getränktes Papier (Dracorubinpapier der Chem. Fabrik Helfenberg) mit der zu untersuchenden Probe, so färbt sich diese bei Gegenwart von aromatischen Verbindungen oder der anderen oben genannten Stoffe rot, bleibt im Falle reinen Benzins ungefärbt. Indische Benzine, welche auch unvermischt erhebliche Mengen von Benzol und seinen Homologen enthalten, geben dementsprechend positive Dracorubinreaktion, sowie Färbung in Berührung mit Asphalt (s. unter a), weshalb bei der Beurteilung Vorsicht geboten ist.

c) Indopheninreaktion beruht auf dem Nachweis des in jedem Handelsbenzol vorkommenden Thiophens (Bruchhausen, Pharmaz. Ztg. 58, 511; 1913). In einer mit reiner Schwefelsäure ausgespülten Porzellanschale werden einige Körnchen Isatin mit konz. Schwefelsäure übergossen und mit der zu untersuchenden Probe überschichtet, mit einem Uhrglas bedeckt stehen gelassen. Bei Gegenwart thiophenhaltigen Benzols bilden sich blaue Ringe um das Isatin.

d) Indanthrenreaktion: Nach Formanek, Knop und Korber (Chem.-Ztg. 41, 713, 730; 1917) sind Indanthrendunkelblau-BT-Pulver und Indanthrenviolett-RT-Pulver in Benzin praktisch unlöslich, in aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht löslich, im Gegensatz zu Dracorubin (siehe unter b) in Alkohol, Äther und Aceton nur wenig löslich.

Quantitativer Nachweis siehe S. 356ff.

### Nachweis von Terpentinöl oder Kienöl.

Als Verfälschung des Benzins kommt Terpentinöl infolge seines hohen Preises naturgemäß nicht in Betracht. Umgekehrt besteht sog. Terpentinölersatz meist aus einer höher siedenden Benzinfraction, bei welcher die charakteristischen Eigenschaften des echten Terpentinöls fehlen, indessen der Terpentinölgeruch durch kleine Mengen Terpeneöl usw. gelegentlich nachgeahmt wird. Ein von ungenügender Raffination herrührender starker Geruch des Benzins wird zuweilen durch geringe Zusätze von Terpentinöl oder Kienöl bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkali verdeckt; die Zusätze werden wie folgt erkannt:

a) Qualitativ: Reines Petroleumbenzin (auch Benzol und dessen Homologe) färbt sich, sofern es nicht gekrackte ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, mit Bromdampf rotgelb, während Terpentinöl oder Kienöl das Brom ohne Färbung absorbieren.

Ein Tropfen Wallerscher Jodlösung, zu 5 ccm Benzin gesetzt, färbt dieses rosa, die Färbung bleibt  $\frac{1}{2}$  h gleich stark bestehen, während sie bei Gegenwart von Terpenölen bald verschwindet.

b) Quantitativ wird Terpentinöl nach den S. 372 angegebenen Konstanten (Bromzahl 2,15 bis 2,3, spez. Gewicht 0,865/75 usw.) ermittelt.

### Raffinationsgrad.

Rohbenzin kann schwach gelblich gefärbt sein; gut rektifiziertes und raffiniertes Benzin (Kp.  $< 150^\circ$ ) muß in 10 cm dicker Schicht völlig farblos sein und darf weder konz. Schwefelsäure färben, noch an Wasser

irgendwelche sauren Bestandteile oder sonstige Verunreinigungen abgeben. Die raffinierten Lackbenzine des Handels sind in der Regel in 10 cm dicker Schicht farblos, vereinzelt auch schwach gelblich gefärbt.

### Löslichkeit in Alkohol.

Die Löslichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe in Alkohol nimmt mit steigendem Siedepunkt ab.

Die Benzinfraktionen sind dementsprechend in absolutem und 96 proz. Alkohol völlig löslich; mit verdünnterem Alkohol, z. B. 94 proz., mischt sich Benzin nicht mehr. (Unterscheidung von Lackbenzin und Leuchtpetroleum durch Alkohollöslichkeit siehe S. 375.)

### Löslichkeit in Anilin.

In Anilin sind reine gesättigte Benzine nahezu unlöslich, während aromatische Kohlenwasserstoffe, auch Terpentinöl, darin völlig löslich sind (siehe S. 356).

Die Löslichkeitsverhältnisse in Mischungen sind noch näher zu erproben.

### Prüfung auf Schwefelkohlenstoff.

Zur Prüfung auf Schwefelkohlenstoff wird das zu untersuchende Material mit einer konz. alkoholischen Kalilauge versetzt, welche die Bildung farbloser, nadel-förmiger Krystalle von xanthogensaurem Kali bewirkt.

### Normalbenzin.

Das zur Bestimmung des Asphaltgehaltes dunkler Mineralöle verwendete Benzin fällt (siehe S. 350), je niedriger der Siedepunkt liegt, und je weniger ungesättigte Verbindungen es enthält, um so mehr Asphalt aus. Das von der Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof, gelieferte Normalbenzin unterliegt der Kontrolle durch das Staatl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem.

Die Siedegrenzen, 65 bis 95°, werden durch ununterbrochene Destillation aus einem Kölbchen mit 40 cm langem Dreikugel-Aufsatz nach Le Bel-Henninger (Fig. 29) bestimmt.  $d_{15} = 0,695 - 0,705$ . Das Benzin soll ferner frei von jeder Verunreinigung sein und darf höchstens 2% von Bestandteilen enthalten, die in einem Gemisch von 80 Teilen konz. und 20 Teilen rauchender Schwefelsäure löslich sind. Um absolute Gleichmäßigkeit des Normalbenzins zu gewährleisten, wird bei der Beglaubigung jeder neu hergestellten Lieferung das Asphaltausfallungsvermögen an einem asphaltreichen Wietzer Erdöl gegenüber demjenigen des bisher benutzten Normalbenzins festgestellt. Nach Holde (Chem.-Ztg. 38, 241, 264; 1914) enthält Normalbenzin höchstens 8 bis 10% Naphthene.

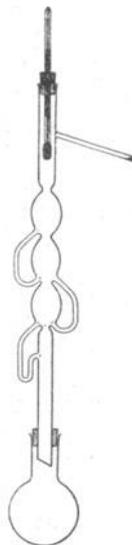


Fig. 29.  
Dreikugel-  
Aufsatz von  
Le Bel-  
Henninger.

### Lackbenzine und Terpentinölersatzmittel.

Infolge der hohen Preise für Terpentinöl sind eine Reihe von Terpentinölersatzmitteln im Handel. Die an Lackbenzine zu stellenden Anforderungen sind: Flammpunkt nicht unter 21°, obere Siedegrenze 200°, milder Geruch und Verdunstungsgeschwindigkeit, die sich derjenigen des Terpentinöls möglichst nähert.

Der Flammpunkt wird auf dem Abelschen Petroleumprober bestimmt (siehe S. 380).

Zur Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit wird das Benzin in bestimmter Menge und ebenso reines Terpentinöl auf siedendem Wasserbad in einer Schale verdunstet, wobei nur Terpentinöl einen festen, 1,5 bis 2% betragenden Rückstand hinterlassen darf. Erhält man bei beiden Versuchen für die Verdunstungsdauer angenähert die gleichen Zeiten, so ist das Benzin, im Falle es keinen Rückstand hinterlassen hat, für die Lackfabrikation verwendbar. Ein anderes, bequem in der Kälte ausführbares Verfahren zur Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit besteht darin, daß man auf ein horizontal aufgehängtes Stück Filtrierpapier möglichst gleichgroße Tropfen von Terpentinöl und dem zu untersuchenden Benzin tropfen läßt und die Zeit beobachtet, nach welcher das Papier völlig fleckenrein erscheint. Je schneller das Benzin verdunstet, desto feuergefährlicher ist es; verdunstet es langsamer als Terpentinöl, so besitzt ein damit hergestellter Lack geringere Trockenfähigkeit als ein Terpentinöllack von sonst gleicher Zusammensetzung. — Die Siedegrenzen werden nach S. 345 bestimmt; die Abwesenheit von Benzol wird gemäß S. 369 festgestellt. Wichtig ist ein möglichst hohes Lösungsvermögen für Harze bzw. Mischbarkeit mit Harzen und Ölen (für geschmolzene Kopale und deren Mischungen mit Leinöl und Holzöl). Die Lösungen dürfen auch nach längerem Stehen nicht durch Ausfallen der Harzanteile getrübt werden.

Untersuchung des Terpentinöls (siehe auch Kapitel „Ätherische Öle“). Als Zusatzmittel kommen Benzin, Kienöl, Harzessenz, Benzol und seine Homologen, hydrierte Naphthaline (Tetralin, Decalin), Tetrachlorkohlenstoff, regeneriertes Terpentinöl vor.

Benzinzusätze erniedrigen bei merklich hohem Zusatz spez. Gewicht und Brechungsexponenten.

Tabelle 11.

Art des Öles	$d$	Brechungsexponent
Terpentinöl . . . . .	0,865 bis 0,875	1,471 bis 1,4735
Benzin (von 100 bis 180°)	0,73 „ 0,80	1,419 „ 1,450

Geringere Mengen Benzin werden durch Bestimmung der Bromzahl ermittelt, die bei reinem Terpentinöl 2,15 bis 2,3, bei Kienöl 1,6 bis 1,9 beträgt, während ungecrackte Benzine, Benzolkohlenwasserstoffe, gechlorte Kohlenwasserstoffe kein Brom oder höchstens minimale Mengen Brom aufnehmen.

Die Bromzahl gibt an, wieviel Gramm Brom von 1 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit bei etwa 20° aufgenommen werden.

Zu einer Lösung von 0,5 ccm Terpentinöl in 50 ccm absolutem Alkohol und 5 ccm 25 proz. Salzsäure läßt man aus einer Bürette eine Lösung von 13,926 g trockenem Kaliumbromat und 49,633 g Kaliumbromid in 1 l Wasser (1 ccm der Bromid-Bromatlösung = 40 mg Br) hinzutropfen, bis das frei werdende Brom nicht mehr verschluckt wird und die Lösung mindestens 1 min schwach gelb gefärbt bleibt. Genauer läßt sich der Endpunkt der Reaktion bei der Tüpfelprobe mit Jodzinkstärkelösung erkennen. 0,5 ccm reines Terpentinöl verbrauchen wenigstens 25 ccm Bromid-Bromatlösung; geringerer Verbrauch deutet auf Verfälschung. Alte, verharzte Terpentinöle werden frisch rektifiziert und geben dann normale Bromzahl.

Für den quantitativen Nachweis von Benzin in Terpentinersatzmitteln sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen von Armstrong (Pharmaz. Journ. London III, 13, 584), Burton (Chem. Centralblatt 1890, I, 882), Allen (ebenda 1890, II, 125), Herzfeld; jedoch sind alle diese Methoden wegen zu großer Ungenauigkeit verlassen worden.

Annähernd gut bewährt hat sich nach Schimmel & Co., Leipzig, das Verfahren von H. C. Frey (Journ. of the Amer. chem. Soc. 30, 420; 1908; siehe auch Bericht von Schimmel & Co. 1908, II, 126), wonach 10 ccm Öl mit 30 ccm Anilin 5 min lang im graduierten Rohr geschüttelt und das unlösliche Petroleum nach dem Absitzen der Flüssigkeiten gemessen wird. Reines Terpentinöl ist in Anilin löslich, Petroleumkohlenwasserstoffe sind darin unlöslich. Am besten hat sich das von Marcusson (Mitteilungen 1908, S. 157; Chem.-Ztg. 1909, 33, 966, 978, 985; 1910, 34, 285; Chem. Umsch. 1910, 17, 6) abgeänderte Burton'sche Verfahren bewährt, bei dem man auf 10 ccm Öl bei  $-10^{\circ}$  rauchende Salpetersäure einwirken läßt. Terpentin- und Kienöle gehen bei dieser Behandlungsweise vollkommen in Lösung oder geben 1,5 % nicht übersteigende Abscheidungen. Die Benzine verschiedener Herkunft enthalten im allgemeinen Olefine nur in untergeordneten Mengen, aromatische Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen, die ebenfalls in die Salpetersäure übergehen, nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren aber berücksichtigt werden. Es kommen in amerikanischem und galizischem Benzin 10 bis 20% aromatische Kohlenwasserstoffe vor, in Sumatrabenzin je nach Siedegrenzen 23 bis 35%, im Borneobenzin 40%.

Die Bestimmung des wahren Benzingehaltes von Terpentinöl-Benzinmischungen erfolgt in dem Apparat von Marcusson und Winterfeld (Fig. 30):

Im Kölbchen werden 30 ccm rauchender Salpetersäure in einem Blechtopf mit 15 proz. Kochsalzlösung auf  $-10^{\circ}$  durch eine Eisevihsalzkältemischung abgekühlt; dann läßt man aus dem Tropf-

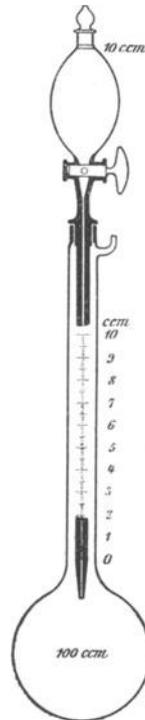


Fig. 30.  
Apparat von  
Marcusson-  
Winterfeld.

trichter, der von der Hahnbohrung bis zur Marke 10 ccm des zu untersuchenden Öles enthält, dieses tropfenweise in die Säure unter ständigem Schütteln einlaufen. Die Zulaufszeit soll etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 h betragen; sie ist um so geringer, je höher der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen ist, was aus der mehr oder minder großen Heftigkeit der Reaktion zu ersehen ist. Nach Beendigung der Reaktion läßt man noch  $\frac{1}{4}$  h lang in der Kältelösung stehen und fügt nach Entfernen des Tropftrichters so viel auf  $-10^\circ$  gekühlte konz. (nicht rauchende) Salpetersäure zu, bis die abgeschiedenen öligen Anteile in den graduierten Hals gedrängt werden, wo man ihr Volumen nach dem Anwärmen auf Zimmertemperatur direkt abliest; hierbei muß jedoch die Kugel in dem Kältebad bleiben. Das gesamte Reaktionsgemisch wird dann in einen Scheidetrichter gebracht und die untere Säureschicht in einen mit 150 ccm Wasser beschickten  $\frac{1}{2}$  l-Meßkolben abgelassen, dessen Hals eine 10 ccm umfassende Teilung in  $\frac{1}{10}$  ccm aufweist. Die im Scheidetrichter verbleibende unangegriffene Ölschicht wird mit Wasser gewaschen und auf Brechungsexponenten, spez. Gewicht und evtl. Siedeverhalten geprüft. Die wässrige Schicht der von der Salpetersäure gelösten Anteile wird noch  $\frac{1}{4}$  h lang auf siedendem Wasserbad unter dem Abzug erwärmt, um die aus Terpentinöl entstandenen Harze möglichst vollständig zu lösen. Schwimmen Öltropfen in oder auf der Flüssigkeit, so liegt der Verdacht auf Zusatz von Benzolkohlenwasserstoffen vor. In diesem Falle läßt man erkalten und drängt die Öltropfen durch Zusatz von Schwefelsäure (spez. Gew. 1,6) in den graduierten Teil des Meßkolbens, wo man ihr Volumen bestimmt. Betragen die Abscheidungen über 50%, so unterbleibt das Kochen der wässrigen Lösung, und man findet den Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen durch Division der abgelesenen Raumteile durch 1,15. Handelt es sich aber um Benzinachweis, so wird nach dem Abkühlen die wässrige Flüssigkeit mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird zuerst einige Male mit Wasser, dann mit Twitchellscher Kalilauge (50 g Kalihydrat, 500 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol) und schließlich wieder mit Wasser gewaschen. Der Äther wird mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und abdestilliert, der ölige Rückstand nur ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und gewogen. Der Umrechnung der gefundenen Gewichtsmenge auf Volumen wird ein mittleres spez. Gewicht von 1,15 zugrunde gelegt. Das so gefundene Volumen der salpetersäurelöslichen Benzinanteile wird zu dem zuerst abgelesenen Volumen der salpetersäureunlöslichen Bestandteile addiert. Die festgestellten Werte weichen um  $\pm 2,5\%$  vom wahren Benzingehalt ab.

Auch über die Herkunft des verwendeten Benzins vermag das Marcussonsche Verfahren wertvolle Aufschlüsse zu geben. Näheres darüber siehe die Originalarbeit oder Holde, S. 450f.

Kienöl überzieht nach Herzfeld ein Stückchen Kalihydrat schnell mit einer gelbbraunen Schicht, während die Zeit bis zum Auftreten dieser Färbung in reinem Terpentinöl eine wesentlich längere ist; stark verharzte Terpentinöle müssen vor der Prüfung erst durch Destillation vom Harz befreit werden. Nach Piest (Chem.-Ztg. 36, 198; 1912)

schüttelt man 5 ccm des zu untersuchenden Öles mit 5 ccm Essigsäureanhydrid, gibt unter Kühlen mit fließendem Wasser 10 Tropfen konz. Salzsäure und nach dem Abkühlen noch 5 Tropfen hinzu. Nach Durchschütteln bei Zimmerwärme beobachtet man nach einiger Zeit: Terpentinöl bleibt wasserhell, bereits 5% Kienöl geben dunkle Färbung. Nach Salvaterra (Chem.-Ztg. 45, 133, 150, 158; 1920) hat sich die Probe von Piest als nicht brauchbar erwiesen.

Benzol und Homologe, Schwerbenzol, Solventnaphtha besitzen ein sehr geringes Bromaufnahmevermögen und erniedrigen daher die Bromzahl des Produktes (siehe S. 372). Zum Nachweis dient der hohe Brechungsexponent, der bei Terpentinöl 1,471 bis 1,474 beträgt, bei Benzol 1,502, Toluol 1,489, Xylol 1,496, Solventnaphtha 1,498 bis 1,501, Schwerbenzol 1,525. Über die quantitative Ermittlung des Benzolgehaltes von Terpentinöl siehe S. 374.

Tetralin und Decalin (s. S. 361), durch katalytische Hydrierung von Naphthalin erhaltene Produkte, geben sich durch ihren charakteristischen Geruch und ihre Siedegrenzen zu erkennen. Tetralin hat spez. Gewicht 0,975, Kp. 205 bis 210°, Decalin spez. Gewicht 0,883 und Kp. 189 bis 191°.

Tetrachlorkohlenstoff („Tetra“) läßt sich durch die Beilsteinsche Halogenprobe nachweisen. Ein ausgeglühter, mit dem Öl benetzter Kupferstab erteilt beim Einführen in die Bunsenflamme dieser eine intensiv grüne Färbung; beim Kochen des Produktes mit alkoholischem Kali tritt bei Gegenwart von „Tetra“ Fällung von Chlorkalium ein. Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Tetrachlorkohlenstoff ist leicht zu erbringen, da im „Tetra“ 92,2% Chlor enthalten sind. Die Chlorbestimmung wird nach Carius oder einfacher nach Marcusson und Döschner (Chem.-Ztg. 34, 417; 1910) ausgeführt.

Harzessenz gibt sich durch die Erniedrigung des Siedebeginns unter 150° und die Grimaldische Farbenreaktion (Chem.-Ztg. 31, 1145; 1907) zu erkennen. Wird Harzessenz (Pinolin) mit der gleichen Menge Salzsäure und einem Körnchen Zinn auf dem Wasserbade erwärmt und umgeschüttelt, so tritt smaragdgrüne Färbung auf, während Terpentinöl, Kienöl, Campheröl keine Grünfärbung geben.

Zum Nachweis von Harzöl destilliert  $\frac{3}{4}$  des zu prüfenden Öls ab und bestimmt den Brechungsindex sowohl des ersten Viertels des Destillats als auch denjenigen des Rückstands. Bei reinen Terpentinölen soll die Differenz der beiden Indices nur 0,0035 bis 0,004 betragen, bei Harzöl enthaltenden erheblich größer sein und bei Gegenwart von nur 1% Harzöl bereits 0,006 ausmachen.

### Unterscheidung von sog. Lackbenzin (Terpentinersatz) und Leuchtpetroleum.

Lackbenzine entflammen wie Leuchtpetroleum erst oberhalb 21°, ihre spez. Gewichte liegen zwischen 0,730 und 0,800, reichen sogar gelegentlich bis 0,810, ihre Siedegrenzen gehen nach unten bis zu etwa 90° und nach oben bis zu etwa 200°, so daß sie in die Eigenschaften

der Leuchtöle eingreifen. Beide Gruppen von Ölen werden zolltechnisch und eisenbahntariflich verschieden behandelt; ihre Unterscheidung gelingt auf folgende Weise:

Bei der Destillation von Kohlenwasserstoffgemischen hat die siedende Flüssigkeit stets eine höhere Temperatur als der Dampf, und zwar ist nach Graefe (Petrol. 3, 1128; 1907/08) diese Differenz um so größer, in je weiterem Temperaturbereich die Flüssigkeit siedet. So ergab z. B. bei der Destillation nach Engler ein galizisches Erdöl von den Siedegrenzen  $100^{\circ}$  bis über  $300^{\circ}$  eine Temperaturdifferenz zwischen siedender Flüssigkeit und Dampf von  $35^{\circ}$  bis über  $59^{\circ}$ , ein Sicherheitspetroleum von den wesentlich engeren Siedegrenzen  $184$  bis  $252^{\circ}$  nur eine Differenz von  $6$  bis  $8^{\circ}$  (Holde; Chem.-Ztg. 37, 414; 1913). Diese Tatsache kann dazu benutzt werden, um Lackbenzine und Sicherheitspetroleum von Leuchtpetroleum zu unterscheiden, da bei letzterem ähnliche Differenzen gefunden werden wie bei den Erdölen.

Eine beliebige Menge Öl wird im Englerkolben zum Sieden erhitzt, während sich gleichzeitig im Öl und im Dampf neben dem Abzugsrohr je ein Thermometer zur Messung der Temperatur befindet. Die Temperaturdifferenz im Beginn des Siedens wird ohne irgendwelche Korrekturen für den herausragenden Faden des Thermometers bestimmt; sie beträgt für Lackbenzin  $5$  bis  $18^{\circ}$ , für Sicherheitsöl  $5$  bis  $14^{\circ}$ , für Leuchtpetrole  $30$  bis  $45^{\circ}$ .

Sicherheitspetroleum läßt sich, abgesehen von seinem Flammpunkt, von den durchschnittlich niedriger siedenden Lackbenzinen, ebenso wie Leuchtpetroleum, nach Holde (Chem.-Ztg. 37, 610; 1913) noch durch Feststellung der Löslichkeit in 96 vol.-proz. Alkohol bei Zimmerwärme unterscheiden (siehe S. 371). Es lösen sich Lackbenzine vollkommen im dreifachen Volumen 96proz. Alkohols auf, während alle Leuchtpetrole, auch Sicherheitsöl, in gleicher Weise behandelt, stark getrübt, beträchtliche Ölmengen beim Stehen ausscheidende Mischungen geben.

## C. Leuchtpetroleum.

### Äußere Erscheinungen.

Leuchtpetroleum (Leuchtöl, Petroleum, Kerosin) stellt die auf den gewöhnlichen Petroleumbrennern brennenden, in der Hauptmenge zwischen  $150$  und  $300^{\circ}$  überdestillierenden, mit Schwefelsäure raffinierten Anteile des rohen Erdöls dar. Maßgebend dafür, ob ein Mineralöledestillat als Leuchtöl anzusprechen ist, ist der Flammpunkt ( $21^{\circ}$  in Deutschland) und die Fähigkeit, auf dem jeweilig in Frage kommenden Brenner (in Deutschland Kosmosbrenner) mit heller, stetiger Flamme ohne Rauch-, Ruß- und Geruchsentwicklung zu brennen. Es soll in  $10$  cm dicker Schicht vollständig klar, durchsichtig und höchstens schwach gelblich gefärbt sein. Teurere Qualitäten, wie z. B. Water White, sind wasserhell, denn je schärfer ein Öl raffiniert ist, desto heller die Farbe. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, büßen alle Petroleumsorten in bezug auf Farbqualität ein, sie werden gelber, ohne daß mit dieser

Veränderung eine erhebliche Verringerung der Leuchtkraft verbunden zu sein braucht. In neuerer Zeit ist die Bestimmung der Farbintensität von der Brennprobe mehr verdrängt worden, da eine ganze Reihe von Leuchtölen trotz deutlicher Gelbfärbung genügende Brennfähigkeit zeigten.

Auf den Petroleummärkten wird das Petroleum freilich immer noch nach der Farbe gehandelt. Die Farbmesser (vgl. Bd. I, S. 269) von Stammer, Schmidt und Haensch und Wilson-Ludolph gestatten, bestimmte Normalzahlen für die Farbe zu ermitteln. Bei erstgenannten beiden Apparaten wird diejenige Schichtendicke ermittelt, bei welcher das Petroleum gleich gefärbt erscheint wie eine Normalglasplatte von bestimmter Dicke und Färbung, in dem Ludolphschen Colorimeter wird die Farbe ein und derselben Schicht des zu prüfenden Petroleums mit verschiedenen Farbglastypen verglichen.

Stammersches Colorimeter (von Schmidt und Haensch, Berlin, gebaut, Fig. 31 auf S. 377): *z* ist das feststehende Rohr, welches oben mit Farbglassplatte aus Uranglas versehen ist; *c* ist ein verschiebbarer, mit dem zu prüfenden Petroleum beschickter Zylinder, in welchen die Röhre *t* je nach dem Stand des Zylinders *c* verschieden hoch eintaucht. Durch Öffnungen im Boden von *z* und *c* gelangt das Licht über Spiegel *p* durch zwei Prismen nach Okular *O*. Die Schichthöhe des Petroleums, gemessen an der Teilung *m*, wird so lange variiert, bis Übereinstimmung der Farbe in beiden Röhren eintritt (siehe auch Engler, Dinglers polytechn. Journ. 264, 287; 1889). Zur Vermeidung der Einwirkung des Metalls auf das zu prüfende Öl empfiehlt Engler, den Zylinder aus Glas zu fertigen.

Beim Colorimeter von Wilson<sup>1)</sup>, das wohl die weiteste Verbreitung, besonders in England und Rußland, gefunden hat, sind an dem um einen beliebigen Winkel drehbaren Deckel *c* eines Holzkastens *a* zwei Messingröhren *b* angebracht, in welchen sich die zur Aufnahme des Petroleums und der Farbgläser dienenden Glasröhren befinden

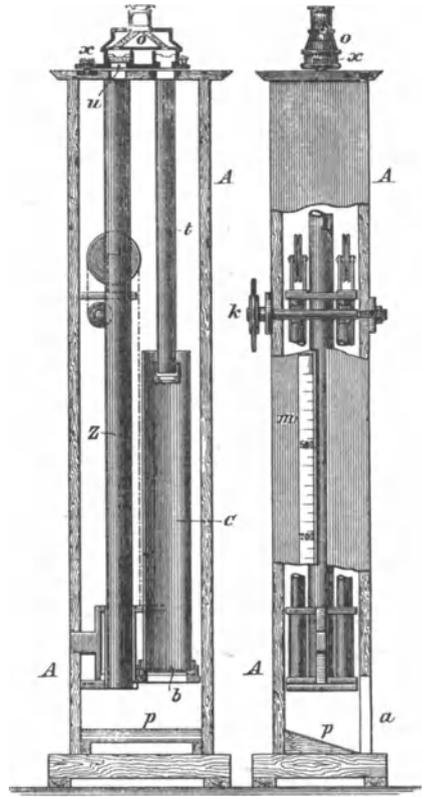


Fig. 31. Colorimeter nach Stammer.

<sup>1)</sup> Zu beziehen von W. Ludolph, Bremerhaven.

(Fig. 32 und 33); diese können durch dicht anschraubbare Glasdeckel geschlossen werden. Ein am unteren Ende des Brettes befestigter Spiegel sendet das reflektierte Licht durch die Röhren und Prismen, ähnlich wie beim Stammer sehen Colorimeter in das Okular. Jedem Apparat wird ein Satz von vier Gläsern beigegeben, die, geordnet nach Helligkeit, je einer Farbenmarke für die Leuchtöle des Handels: Water White (hellstes Glas), Superfine White, Prime White, Standard White (dunkelstes Glas) entsprechen sollen.

Zur Bestimmung des Farbtones füllt man eine Röhre mit dem Probepetroleum und befestigt das Rohr am Brett; erscheint jetzt im Okular die eine Hälfte des Gesichtsfeldes gelb gefärbt, so wird in die oberhalb des Deckels an der zweiten leeren Röhre befindliche Halbringhülse das eine oder das andere der farbigen Gläser gelegt, bis der zweite Halbkreis im Okular mit dem ersten annähernd gleich gefärbt erscheint;

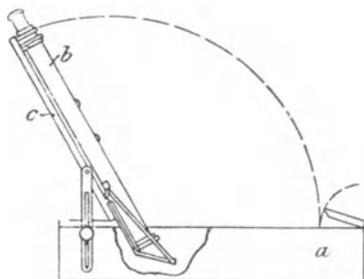


Fig. 32.

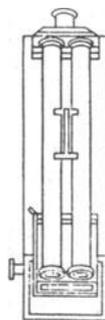


Fig. 33.

Colorimeter von Wilson.

dasjenige Glas, dessen Einfügung die annähernd gleiche Färbung der beiden Halbkreise des Gesichtsfeldes bewirkt, kennzeichnet die Marke des zu prüfenden Kerosins.

In Wirklichkeit entspricht der Farbton des Petroleums, d. h. seine Marke, selten genau einem der vier Gläser. Auf den verschiedenen Märkten schätzt man die Farben nur in ganzen Marken. Ist z. B. der Farbton eines Leuchtöls heller als Marke 3 und dunkler als Marke 2, so wird er mit der Marke 3, also mit der dunkleren Marke, bezeichnet. In Baku ist die Schätzung der Farbe auch in Bruchteilen von ganzen Marken üblich. (S. R. Quitka, Arbeiten der Bakuschen Sektion der „Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft“ 1889 bis 1891; Kwjatkovsky und Rakusin, Praktische Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha, Berlin 1904.) Die Bruchteile der Farbmarke werden wie folgt ermittelt:

Ist zur Erzielung gleicher Färbung beider Halbkreise im Gesichtsfelde des Okulars auf die mit Leuchtöl gefüllte Röhre das Glas 2 M aufzulegen und auf die leere Röhre das Glas 3 M, so entspricht das Petroleum der Marke  $2\frac{1}{2}$ . Je nachdem es bei dieser Probe dunkler oder heller als 3 M erscheint, wird es mit M  $2\frac{3}{4}$  oder  $2\frac{1}{4}$  bezeichnet.

Mit  $2\frac{1}{4}$  wird das Petroleum auch bezeichnet, wenn auf die gefüllte Röhre M 1 und auf die leere Röhre M 3 zur Erzielung von Farbgleichheit gelegt wird.

Für die Marken des Wilson'schen Apparates wurden beim Vergleich mit dem Apparate von Stammer folgende Höhen der Leuchtölsäulen gefunden:

Standard White	= 4 M	50 mm
" "	= $3\frac{1}{2}$ "	68 "
Prime White	= 3 "	86,5 "
" "	= $2\frac{3}{4}$ "	115 "
" "	= $2\frac{1}{2}$ "	143 "
" "	= $2\frac{1}{4}$ "	172 "
Superfine White	= 2 "	199 "
" "	= $1\frac{1}{2}$ "	255 "
Water White	= 1 "	310 "

Die hier angegebenen ganzen Marken wurden auf dem Wege des Versuchs ermittelt, die Bruchteile von Marken dagegen durch Berechnung.

Über das in den Vereinigten Staaten vielgebrauchte Colorimeter von Saybolt siehe Holde, S. 190, über das von Ubbelohde empfohlene Colorimeter von Hellige siehe ebenda S. 193 und Petrol. 10, 725; 1914/15.

### Spezifisches Gewicht

wird bei genügenden Materialmengen mit geeichten Aräometern, andernfalls mittels Pyknometer usw. (siehe S. 330) ermittelt.

Zur Umrechnung auf die Normaltemperatur ( $15^\circ$ ) dienen nach D. Mendelejeff folgende Gewichtskorrekturen für russische Öle:

Tabelle 12.

$d$	Korrektion für $1^\circ$ Temperaturerhöhung
0,760 bis 0,780	0,000 790
0,780 „ 0,800	0,000 780
0,800 „ 0,810	0,000 770
0,810 „ 0,820	0,000 760
0,820 „ 0,830	0,000 750
0,830 „ 0,840	0,000 740
0,840 „ 0,850	0,000 720
0,850 „ 0,860	0,000 710

Das spez. Gewicht von Petroleum erleidet nach Engler (Ber. 43, 405; 1910) bei längerem Stehen des Öles, selbst in verschlossenen Flaschen, durch Polymerisierung von Äthylenen zu Schmierölkohlenwasserstoffen merkliche Erhöhungen.

### Zähflüssigkeit.

Ein gutes Petroleum soll im Englerapparat (siehe S. 455) keine größere Zähigkeit als 1,1 bei  $20^\circ$  C zeigen, damit es leicht im Docht aufsteigt. Da aber bei dieser Bestimmungsweise die einzelnen Leuchtölsorten zu geringe Unterschiede in der Zähigkeit geben, hat Ubbelohde, auf Anregung Englers (Petrol. 4, 861; 1908/09), ein Petroleumviscosi-

meter konstruiert, das sich von dem Englerapparat hauptsächlich durch ein längeres und engeres Ausflußröhrchen und selbsttätige Einstellung der Auffüllhöhe durch ein Überlaufrohr unterscheidet. Der nur für die Viscositätsbestimmung von sehr leichtflüssigen Ölen benutzbare Apparat gibt nicht mit den Englergraden vergleichbare Werte. Zur Viscositätsprüfung von Petroleum eignet sich gut das Holdesche Viscosimeter (siehe S. 461) oder das Capillarviscosimeter von Ubbelohde - Holde.

### Erstarrungspunkt.

Petroleum, welches im Freien der Kälte ausgesetzt ist, soll auch bei tiefen Temperaturen völlig flüssig dem Docht zufließen und z. B. bei  $-10^{\circ}$  klarflüssig bleiben.

Die Prüfung wird auf dem S. 475 beschriebenen Apparat ausgeführt, indem man nach Anstellung eines Vorversuchs Proben je 1 h auf die in Frage kommende Temperatur unter Vermeidung von Bewegung abkühlt und den Wärmegrad feststellt, bei dem das Öl krystallinische Ausscheidungen gibt und schließlich zu fließen aufhört. Es sind zur Vermeidung von irrthümlichen Ergebnissen nur frische, nicht schon vor dem Versuch abgekühlte Proben zu benutzen. Bei genauer Prüfung ist noch der Erstarrungspunkt des beim Abdestillieren des Petroleums bis  $300^{\circ}$  erhaltenen Rückstandes zu bestimmen.

Amerikanisches, nicht sorgfältig destilliertes und entparaffiniertes Petroleum zeigt schon bei  $-10^{\circ}$  krystallinische Paraffinausscheidungen, während russisches Petroleum stets bei  $-20^{\circ}$  klar bleibt; manche Marken des letzteren, z. B. das frühere Nobel-Petroleum, sind selbst bei  $-70^{\circ}$  noch flüssig!

### Der Flammpunkt

kennzeichnet die Feuergefährlichkeit eines Petroleums. Um Lampenexplosionen bei Verwendung zu leicht entflammenden Petroleums zu vermeiden, ist in den meisten europäischen sowie in den Vereinigten Staaten eine untere Grenze für den Wärmegrad, bei welchem ein Leuchtöl entflammbare Dämpfe entwickeln darf, gesetzlich festgelegt worden. Diese Grenze liegt für Deutschland wie für Österreich-Ungarn bei  $21^{\circ}$  C, für Rußland bei  $28^{\circ}$  C und für England bei  $73^{\circ}$  F (=  $22,8^{\circ}$  C). Die früher zur Flammpunktsbestimmung benutzten offenen Prober sind der verschiedenen ihnen anhaftenden Fehlerquellen wegen durch die geschlossenen Prober ersetzt, z. B. durch den Abelschen Petroleumprober in der Modifikation von Pensky, seit 1912 als Abel-Pensky-Apparat durch die I. P. K. international als maßgebend anerkannt.

### Der Abelsche Petroleumprober.

Der Apparat (Fig. 34) besteht aus dem zur Erwärmung dienenden Wasserbad *W*, dem Petroleumgefäß *G* und dem Verschußdeckel, welcher Thermometer *t*<sub>1</sub> und die Zündvorrichtung *e* trägt, die durch ein Triebwerk *T* in Bewegung gesetzt wird. Der Wasserbehälter *W* trägt Fülltrichter *C* und Ablaufrohr sowie Thermometer *t*<sub>2</sub>. Das in die Mitte

von  $W$  eingelötete Kupfergefäß bildet einen Hohlraum, in welchen das Gefäß  $G$  eingesenkt wird. Der Deckel von Gefäß  $G$  trägt außer dem Thermometer  $t_1$  den flach aufliegenden Schieber  $S$ , welcher durch das Triebwerk  $T$  in bestimmtem Tempo bewegt wird. Sowohl der Deckel als auch der Schieber sind mit mehreren entsprechenden Durchbrechungen versehen, welche in der einen Endlage des Schiebers verdeckt, in der anderen geöffnet sind.

Zum Aufziehen des Triebwerks wird Schraube  $b$  so weit als möglich nach rechts gedreht; beim Herunterdrücken des Hebels  $h$  dreht das Triebwerk selbsttätig den Schieber. Hierbei senkt sich das kleine, um eine horizontale Achse drehbare Lämpchen  $e$  derart, daß es bei völliger Öffnung der Durchbrechungen der Deckelplatte mit der eine kleine Zündflamme tragenden Dochthülse  $d$  durch die größte Öffnung hindurch in den mit Luft und Petroleumdämpfen gefüllten oberen Teil des Petroleumgefäßes 2 s lang eintaucht.

#### Das Proben auf Entflammbarkeit.

Das in das Gefäß  $G$  mittels Pipette bis zur Marke  $h_1$  gefüllte Petroleum wird, da das Proben je nach dem herrschenden Barometerstand bei verschiedenen Temperaturen beginnt, auf  $2^\circ$  unter dem aus Tab. 13 ermittelten Beginn des Probens abgekühlt. Dies kann direkt im Gefäß  $G$  geschehen, bevor dieses in das erwärmte Wasserbad  $W$  vorsichtig eingesenkt wird; das Petroleum darf die Wände des Gefäßes oberhalb der Auffüllmarke nicht benetzen.

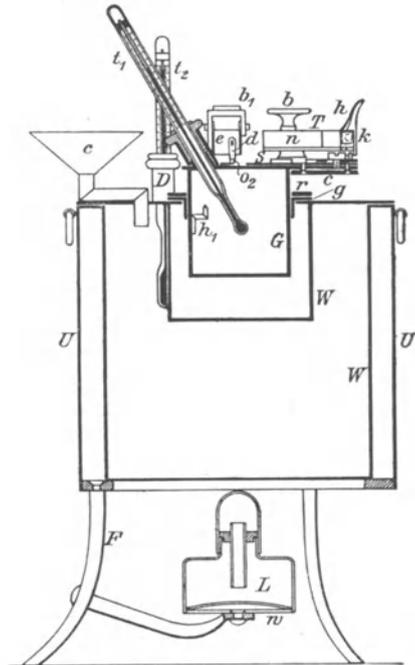


Fig. 34. A b e l'scher Petroleumprober.

Tabelle 13.

Bei einem Barometerstande	erfolgt der Beginn des Probens bei
von 685 bis einschl. 695 mm	+ 14,0° C
von mehr als 695 „ „ 705 „	14,5
„ „ „ 705 „ „ 715 „	15,0
„ „ „ 715 „ „ 725 „	15,5
„ „ „ 725 „ „ 735 „	16,0
„ „ „ 735 „ „ 745 „	16,0
„ „ „ 745 „ „ 755 „	16,5
„ „ „ 755 „ „ 765 „	17,0
„ „ „ 765 „ „ 775 „	17,0
„ „ „ 775 „ „ 785 „	17,5

Das Zündflämmchen, welches durch Anzünden eines mit Petroleum gespeisten Wattedochtes des Zünders *d e* erzeugt wird, oder besser ein kleines Gasflämmchen ist und so groß sein soll wie die auf dem Gefäßdeckel befindliche weiße Perle, wird durch Andrehen des Triebrads *b* und Drücken gegen den Auslösungshebel *h*, nachdem das Bad 54 bis 55° erreicht hat und die Spiritusflamme *L* gelöscht ist, von  $\frac{1}{2}^\circ$  zu  $\frac{1}{2}^\circ$  eingetaucht. Das Zündflämmchen vergrößert sich etwas in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art von Lichtschleier, doch bezeichnet erst das plötzliche Auftreten einer größeren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Petroleums ausdehnt, den Flammpunkt.

Liegt der Flammpunkt über 35°, so erhitzt man das Wasserbad *W* auf etwa 99°, liegt er über 60°, so füllt man außerdem in den als Luftbad dienenden Raum zwischen *W* und *G* etwa 5 ccm Wasser ein.

#### Wiederholung des Probens.

Nach Beendigung des ersten Probens ist dieses in der beschriebenen Weise mit einer anderen Portion desselben Petroleums zu wiederholen. Zuvor läßt man den erwärmten Gefäßdeckel abkühlen, währenddessen man das Petroleumgefäß zu entleeren, in Wasser abzukühlen, auszutrocknen und frisch zu beschicken hat.

Auch Thermometer und Gefäßdeckel sind vor der Neubeschickung des Petroleumgefäßes sorgfältig mit Fließpapier zu trocknen, insbesondere sind auch alle etwa den Deckel- oder den Schieberöffnungen noch anhaftenden Petroleumspuren zu entfernen. Vor dem Einsetzen des Gefäßes in den Wasserbehälter wird das Wasserbad wieder auf die oben angegebene Temperatur (55° bzw. 99°) gebracht.

Bei Abweichungen des Flammpunktes um 0,5° wird das Mittel aus 2, bei Abweichungen bis zu 1,5° aus 3 Bestimmungen gebildet und der so gefundene Wert als der scheinbare Flammpunkt bezeichnet, d. h. derjenige Wärmegrad, bei welchem unter dem jeweiligen Barometerstande die Entflammung eintritt.

Weicht das zweite Ergebnis von dem ersten um 1° oder mehr ab, so ist die Prüfung zu wiederholen. Wenn alsdann zwischen den drei Zahlen die Unterschiede < als  $1\frac{1}{2}^\circ$  sind, so ist der Durchschnittswert aus allen dreien als scheinbarer Entflammungspunkt zu betrachten.

**Berechnung des auf 760 mm Luftdruck bezogenen Flammpunktes** erfolgt nach Tab. 14, S. 383 (für in der Tabelle nicht berücksichtigte Temperaturen durch Interpolieren).

Beispiel: Die Prüfung habe die Werte 19,0°, 20,5° und 19,5°, im Mittel 19,7° ergeben.

Der Barometerstand betrage 742 mm. Da eine besondere Spalte für 742 mm in der Tabelle nicht vorhanden ist, so kommt die mit 740 mm überschriebene Spalte für die Ermittlung des auf 760 mm Luftdruck bezogenen Entflammungspunktes in Betracht.

In der mit 740 überschriebenen Spalte findet man als dem abgerundeten Durchschnittswert am nächsten kommend . . . . . 19,8°; ferner findet man in der Zeile, in welcher diese Zahl steht, und in der mit 760 überschriebenen Spalte die fettgedruckte Zahl. . . . . 20,5°

Die letztere ist somit der auf den Normalbarometerstand umgerechnete Entflammungspunkt des untersuchten Petroleums.

Tabelle 14.

Umrechnung des bei einem beliebigen Barometerstand gefundenen Entflammungspunktes auf den bei normalem Barometerstand ihm entsprechenden Entflammungspunkt.

Barometerstand in Millimetern.

650	655	660	665	670	675	680	685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785
15,5	15,6	15,7	15,8	15,9	16,1	16,2	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	19,0	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9
16,0	16,1	16,2	16,3	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	19,5	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4
16,5	16,6	16,7	16,8	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	20,0	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9
17,0	17,1	17,2	17,3	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	20,5	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4
17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9
18,0	18,1	18,2	18,3	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	21,5	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4
18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	22,0	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	22,5	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4
19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	23,0	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	23,5	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4
20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	24,0	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9
21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	24,5	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	25,0	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9

Entflammungspunkte nach Graden des hundertteiligen Thermometers.

### Über 50° entflammende Leuchtöle.

Als Bad wird höher erhitztes, evtl. siedendes Wasser benutzt. Bei Ölen mit einer zwischen 60 und 80° liegenden Entflammungstemperatur wird der Luftraum zwischen Wasserbad und Petroleumbehälter mit einem Mineralmaschinenöl gefüllt. Das Wasserbad wird alsdann etwa 15° über den durch einen Vorversuch annähernd ermittelten Flammpunkt des Petroleums gebracht. In Rußland wird der Abelapparat bis zum Flammpunkt von 50° verwendet, für höhere Wärmegrade der Pensky-Martensapparat (Rakusin, Untersuchung des Erdöls, 1906, S. 35). Der Penskyapparat ist nach Untersuchungen im Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem bei vorsichtigem Ansteigenlassen der Temperatur für die Prüfung der zwischen 50 und 100° entflammenden Mineralöldestillate ebenfalls geeignet.

### Brennpunkt,

d. i. diejenige Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme an das Petroleum dessen Oberfläche kontinuierlich brennt, wird gelegentlich bei auffallend niedrigem Flammpunkt zur näheren Kennzeichnung der Feuergefährlichkeit im offenen Abel'schen Prober bestimmt. Man arbeitet entweder von vornherein mit offenem Gefäß, indem man ein Thermometer in das Petroleum eintaucht und von  $\frac{1}{2}$ ° zu  $\frac{1}{2}$ ° ein Zündflämmchen der Oberfläche 1 bis 2 s lang nähert, ohne letzteres zu berühren, oder man prüft unmittelbar nach Eintritt des Entflammens und Entfernen des Deckels des Probers nach Wiedereinführung des Thermometers in gleicher Weise weiter.

### Fraktionierte Destillation

gibt Aufschluß über die Zusammensetzung eines Petroleums. Sie wird mit dem S. 345 beschriebenen gläsernen Engler-Ubbelohdeschen Apparat bei kontinuierlicher Destillierweise ausgeführt.

Ein normales Leuchtpetroleum soll im allgemeinen höchstens zu 10% unter 150° und höchstens zu 15% über 300° destillieren, also mindestens 75% Herzfraktion enthalten. Der Destillationsbeginn soll nicht unter 110° liegen. Erhebliche Mengen über 300° siedender Teile bewirken in der Regel schlechteres Brennen des Petroleums, insbesondere wenn die Brennversuche auf längere Dauer ausgedehnt werden. Bessere Sorten Leuchtöl enthalten gewöhnlich wenigstens 90% Herzfraktion und höchstens 5% über 300° siedende Teile. Entscheidend für die Brauchbarkeit eines Petroleums ist letzten Endes aber nur die Brennprobe.

Die I. P. K. bestimmte bezüglich der Ausführung der Destillation folgendes:

Der Barometerstand ist anzugeben und die Korrektur des herausragenden Quecksilberfadens zu berücksichtigen unter Verwendung gleich dimensionierter Thermometer (siehe S. 346).

Das Kühlrohr muß vollständig trocken sein. Siedebeginn ist derjenige Punkt, bei welchem der erste Tropfen vom Abzugsrohr des

Englerkolbens abfällt. Die Temperaturgrenzen, in denen die Destillate aufgefangen werden, sollen durch 25 ohne Rest teilbar sein.

Gewöhnlich mißt man die Fraktionen volumetrisch, den über 300° siedenden, im Kolben verbleibenden Rückstand wägt man. Für genauere Untersuchungen bestimmt man das Gewicht der Destillate und der angewendeten Menge.

## Raffinationsgrad.

### Schwefelgehalt.

Seit der Verarbeitung des starkschwefelhaltigen Erdöls von Ohio, Texas, Canada, Mexiko auf Leuchtöl hat man bei der Prüfung des Petroleum auch die Bestimmung des Schwefels beachtet, da ein erheblicher Schwefelgehalt unangenehmen Geruch und Luftverschlechterung beim Brennen des Petroleum verursacht.

Nach Graefe verringert der Schwefelgehalt die Leuchtkraft des Petroleum nur dann, wenn er als Ätherschwefelsäure vorliegt, da in diesem Falle eine Verkohlung des Dochtes beim Brennen eintritt.

Die Schwefelbestimmung nach Carius ist wegen der zu kleinen, für diese Methode benötigten Substanzmengen für die vorliegenden Zwecke ungeeignet, da selbst bei schlechten Petroleumsorten der Schwefelgehalt einige Hundertstelprozente nicht übersteigt.

Geeigneter für diese Bestimmungen ist das in Anlehnung an Allens Vorschlag von Heusler, Kißling und Engler bearbeitete Verfahren, welches auch in ähnlicher Form zur Schwefelbestimmung im Leuchtgas benutzt wird. Das hier beschriebene Verfahren (Chem.-Ztg. 20, 197; 1896) beruht auf der Verbrennung des Petroleum auf kleiner Lampe, Absaugen der Verbrennungsgase und Oxydation der schwefeligen Säure mittels einer vorher durch Luft geleiteten entfärbten, unterbromigsaures Kali enthaltenden Lösung von Brom in Kalilauge oder Kaliumcarbonat (5%), Fällung der gebildeten Schwefelsäure als Bariumsulfat. Der Petroleumbehälter *A* (Fig. 35) ist mit Docht und Dochthülse versehen. Der Lampenzylinder *B* setzt sich in der angeschmolzenen Röhre *b* bis zum Boden des Absorptionsbehälters *C* fort, welcher mit etwa erbsengroßen Glasstückchen und etwa 20 ccm Absorptionslösung gefüllt ist. Am Halse von *C* befindet sich das mit einer Wasserstrahlpumpe zu verbindende Saugrohr *c*; das U-Rohr *Bb* sitzt luftdicht mittels Korken in *C* und auf dem Hals von *A*. Die durch die beiden Röhren der Metallkapsel *d*

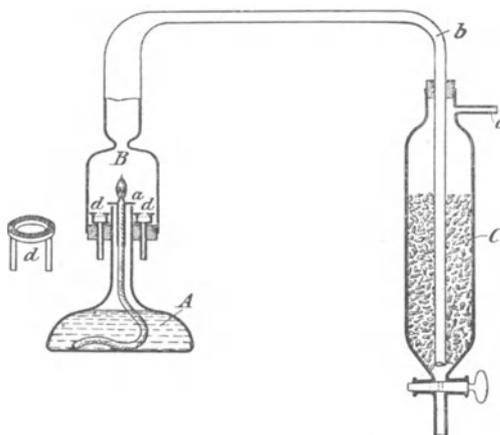


Fig. 35. Apparat zur Bestimmung des Schwefelgehalts.

eingesaugte Luft verbreitet sich in dem ringförmigen Raum derselben und tritt durch das oben aufgelegte Drahtnetz oder durchlochtes Metallsieb gleichmäßig verteilt zur Flamme. Der kleine Petroleumbehälter faßt etwa 100 ccm Öl und hat breiten Querschnitt, damit während des Brennens das Niveau des Öles nicht zu sehr sinkt und gleichmäßiges Brennen stattfindet. Der Abstand des Flämmchens vom Boden beträgt 9 cm.

Man füllt den Behälter mit dem Öl, wägt, zündet den Docht an, setzt den Zylinder über und saugt die Luft gerade so rasch hindurch, daß das Ölflämmchen, ohne zu rußen, brennt; zu heftiges Saugen bewirkt leicht Fortreißen der Absorptionsflüssigkeit. Der Sicherheit halber kann zwischen Absorptionsglas und Luftpumpe noch ein leeres Fläschchen eingeschaltet werden.

Die beiden Röhren *d* sind mittels eines T-Stückes mit einer Luftzuleitungsröhre verbunden, die nur reine Luft aus dem Freien und keine schwefelhaltige Laboratoriumsluft einführt. In 5 h, wobei eine ständige Aufsicht unnötig ist, verbrennen 10 bis 12 g Öl, eine genügende Menge für alle Leuchtöle, die nicht einen abnorm niedrigen Schwefelgehalt aufweisen. Der Ölverbrauch wird durch Zurückwiegen des Ölbehälters bestimmt; die Flüssigkeit wird aus dem Absorptionsgefäß durch Öffnen des Hahnes abgelassen, zum Ausspülen wieder etwa 20 ccm Wasser eingegeben, Luft durchgesaugt und wieder abgelassen, welche Operation noch ein- oder zweimal wiederholt wird. Man erhält so zusammen höchstens 100 ccm Flüssigkeit, die etwa 1 g Kalisalz enthält. In dieser wird die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Bariumsulfat bestimmt. Es kann nun sofort

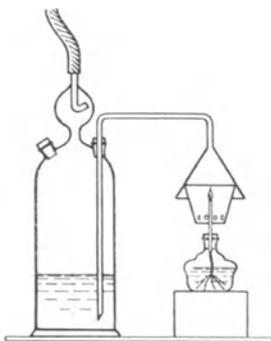


Fig. 35 a. Apparat zur Bestimmung des Schwefelgehalts.

wieder frische Absorptionsflüssigkeit eingesaugt und eine neue Bestimmung ausgeführt werden. Dabei ist es nicht nötig, die Zylinder-*röhre B b* aus dem Gefäße *C* herauszunehmen.

Beachtenswert und auch z. B. in der Gasanalyse schon viel benutzt ist ein Vorschlag, die durch Verbrennung entstandene schweflige Säure in Wasserstoffsperoxyd (3 proz.) aufzufangen und die gebildete Schwefelsäure zu titrieren (F. Schulz, Petrol. 8, 585; 1912/13). Das Petroleum wird in einer Menge von 5 bis 6 g, entsprechend obiger Fig. 35 a, auf einer kleinen Nachtlampe verbrannt, und die Verbrennungsgase werden in einer mit 30 ccm 3 proz.  $H_2O_2$ -Lösung gefüllten Flasche aufgefangen wo die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Ein gutes Leuchtpetroleum soll nicht wesentlich über 0,03% Schwefel enthalten. Nach Graefe (Chem. Umsch. 12, 270 u. 296; 1905) kann neben der Jodzahl auch der Schwefelgehalt Solaröl aus Braunkohlenteeröl (0,5 bis 1%, durchschnittlich 0,8% Schwefel) im Petroleum verraten. Solaröl hat Jodzahlen 76—80, Petroleum 0—0,7; amerikanisches bis 17.

Nach Heusler und Dennstedt (Zeitschr. f. angew. Chemie 17, 264; 1904) ist der Gehalt an Ätherschwefelsäuren, herrührend von dem

Raffinieren des Petroleums mit Schwefelsäure, die Ursache der Dochtverkohlung, indem diese Säuren beim Verbrennen freie Schwefelsäure bilden. Zum Nachweis der Ätherschwefelsäuren wird Leuchtöl mit Anilin längere Zeit im Ölbad auf 140° erwärmt. Bei dieser Temperatur tritt bei Gegenwart von Schwefelsäureestern durch Ausscheidung von Anilinsulfat Trübung der Flüssigkeit ein. Eine höhere Temperatur, etwa 150 bis 160°, ist bei der Prüfung zu vermeiden, denn sie bewirkt Verharzung des Anilinsulfats und Umwandlung desselben in Sulfanilsäure. Das ausgeschiedene Salz wird mit Wasser zersetzt und die Schwefelsäure in der wässrigen Lösung bestimmt. Nach Mandel und Neuberg (Biochem. Zeitschr. 71, 196; 1915) wird der Schwefel aus Schwefelsäureestern in Eisessiglösung mit starkem Wasserstoffsuperoxyd und etwas Eisenchlorid leicht zu Schwefelsäure verbrannt.

#### Säuerungsprobe.

Ein gut raffiniertes Petroleum darf, mit Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,73 geschüttelt, die Säure höchstens sehr schwach gelblich färben.

#### Säurebestimmung (J. P. K.).

In neutralisiertem Benzol-Alkohol (2 : 1) gelöst, muß das Petroleum (100 ccm) bei Gegenwart von Phenolphthalein auf Zusatz des ersten Tropfens alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge sofort Rotfärbung geben.

Beim Schütteln von 100 ccm Öl mit 10 ccm destilliertem Wasser darf bei Gegenwart von Methylorange keine Rotfärbung eintreten.

#### Gegenwart naphthensaurer und sulfosaurer Salze

wird durch die sog. Natronprobe qualitativ festgestellt. Diese von Charitschkoff (Chem. Umsch. 3, 57; 1896) vorgeschlagene Probe beruht darauf, daß die genannten im Petroleum gelösten Salze, welche die Brennfähigkeit ungünstig beeinflussen, durch Schütteln des Petroleums mit verdünnter Lauge in die alkalische Lösung gehen und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren ausgeschieden werden.

300 ccm Petroleum werden mit 18 ccm Natronlauge von 2° Bé (spez. Gewicht 1,014) in einem  $\frac{1}{2}$  l-Kolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel im Wasserbad auf etwa 70° erwärmt und dann 1 min tüchtig durchgeschüttelt. Die Lauge wird im Scheidetrichter abgetrennt und nach völliger Klärung, evtl. durch Filtration, in zwei Reagensgläser von 25 mm Weite gleichmäßig verteilt. Zur einen Portion wird aus einer Tropfflasche konz. Salzsäure so lange zugetropft, bis zugesetztes Methylorange eben rot gefärbt wird. Zu der zweiten Portion des Laugenauszuges setzt man die gleiche Zahl Tropfen Salzsäure zu und beobachtet sofort nach dem Ansäuern, ob durch die Flüssigkeit hindurch Petidruck noch deutlich lesbar ist. Ist dies der Fall, so ist die Probe frei von nennenswerten Mengen der genannten Salze, im anderen Fall ist der Säuregehalt, oder wenn keine freie Säure vorhanden ist, der Aschengehalt des Petroleums zu ermitteln. Denn nicht immer ist ein ungünstiger Ausfall der Natronprobe ein Beweis für das Vorhandensein

jener Salze. Durch längere Belichtung unter Luftfeinwirkung wird Petroleum schon so sauer, daß es einen ungünstigen Ausfall der Natronprobe gibt.

#### **Ermittelung des Aschengehaltes**

ist erforderlich, wenn die vorstehend angegebene Natronprobe ungünstig ausfällt. Man destilliert aus einer Retorte, durch deren Tubus man allmählich mittels Tropftrichters das Petroleum zugibt,  $\frac{1}{2}$  oder 1 l Petroleum, bis schließlich noch 20 bis 40 ccm zurückbleiben. Diese bringt man in eine tarierte Platinschale, spült mit Benzin nach, verdampft und verascht den in der Schale verbleibenden Rückstand. Gute Petroleumsorten enthalten höchstens 2 mg Asche pro Liter. Die Bakuer Vorschrift läßt nach Rakusin (Untersuchung des Erdöls, S. 115) 10 mg Asche im Liter zu.

#### **Das sog. Brechen des Petroleums,**

d. h. Trübwerden, wird bisweilen bei längerem Stehen desselben beobachtet und beruht auf der Anwesenheit schwefelsauren Natriums oder sulfosauren Salze, welche durch Filtration abgetrennt werden und alsdann näher zu prüfen sind.

#### **Gehalt an Carbüren.**

Viele Petroleumsorten, besonders reichlich die rumänischen Öle, enthalten Kohlenwasserstoffe der Benzol- und teilweise hydrierter cyclischer Reihen, in geringeren Mengen auch ungesättigte olefinische Kohlenwasserstoffe.

Der nach Tausz oder Eddeleanu nach S. 356 ff. bestimmte Gehalt an ungesättigten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen ist ein wichtiger Maßstab für die Beurteilung der Güte eines Leuchtöles. Die genannten Kohlenwasserstoffe bewirken insbesondere Rotfärbung der Flamme, und deshalb erscheint bei gleicher Helligkeit die Flamme eines carburreichen Leuchtöles dunkler als die eines carbürarmen. Dies ist jedoch nur der Fall auf den besonders für amerikanische Öle konstruierten Lampen. So zeigt sich Borneoöl, das in gewöhnlichen Lampen schlecht brennt, nach dem Entfernen der aromatischen Bestandteile hinsichtlich seiner Leuchtkraft den besten amerikanischen Ölen gleichwertig.

#### **Löslichkeit in Alkohol.**

Nach den Untersuchungen Aisinmans sind Erdölfraktionen bis zum spez. Gewicht 0,835 in jedem Verhältnis mit Alkohol mischbar. Im dreifachen Volumen 96proz. Alkohol sind nach Holde Leuchtöle nicht völlig löslich (siehe S. 376).

#### **Brennprobe und Leuchtwertbestimmung.**

Für den praktischen Gebrauch eines Petroleums bildet sein Leuchtwert stets den ausschlaggebenden Faktor.

Man stellt die Brennversuche zweckmäßig auf einem Bunsen schen Photometer mit Lummer-Brodhunschem Photometerkopf an, wie

solches von der Vereinigung der Gas- und Wasserfachmänner Deutschlands offiziell zur Prüfung des Leuchtgases vorgeschrieben ist; für weniger genaue Untersuchungen genügt auch ein Bunsensches Photometer. Über Einrichtung und Gebrauch derselben siehe das Kapitel Gasfabrikation; Lichtmessung, S. 123. Für die Ausführung der Petroleumprüfungen ist folgendes zu beachten<sup>1)</sup>:

1. Die Konstruktion der Lampe, insbesondere die Art der Luftzuführung, Höhe der Zylindereinschnürung über dem Brennerrand, Weite der Einschnürung und sonstige Zylinderform, die Art des Dochtes usw., beeinflussen die Leuchtkraft und die Brennfähigkeit des Petroleums. Man muß daher beim Brennversuch die für die praktische Benutzung des zu prüfenden Petroleums in Frage kommende Lampenkonstruktion wählen, insbesondere aber bei vergleichenden Bestimmungen die zu prüfenden Petroleumsorten stets auf der gleichen Lampenart brennen. Der zu benutzende neue Docht muß vor der Prüfung bei 105° getrocknet und noch warm mit dem zu prüfenden Petroleum gesättigt werden. Nach dem Anzünden wird der Docht gleichmäßig abgeschnitten, so daß die Flamme ohne Spitze brennt.

Die Ölreservoirs, in welche etwa 700 ccm Öl einzufüllen sind, sollen möglichst weit sein, damit der Höhenunterschied zwischen Brennerrand und Ölniveau sich während des Brennens möglichst wenig ändert.

Als Versuchslampe dient im allgemeinen ein 14'' Rundbrenner; Höhe des Zylinders 26 cm, der Einschnürung 5 cm, Weite der letzteren 2,5 cm. Für Öle, welche zur vollkommenen Verbrennung einer größeren Luftzufuhr bedürfen, wie z. B. naphthenreiche russische, galizische und die an aromatischen Verbindungen reichen rumänischen Öle von Bustenari usw., sind Reformbrenner (Schuster und Baer) zu verwenden. Wenn man die für indisches Petroleum konstruierte Crownlampe, bei der energischere Luftzufuhr und bessere Vermischung der Brenngase mit der Verbrennungsluft stattfindet, bei den schweren rumänischen Ölen anwendet, so lassen sich auch hier recht gute Resultate erzielen.

2. Einstellung der Flammenhöhe. Einige Petroleumsorten, insbesondere das russische Nobelpetroleum, bedürfen zur vollen Entfaltung ihres Brennwertes zu Anfang des Brennens der Einstellung einer niederen Flammenhöhe. In den ersten 5 min ist die Höhe der Flamme etwa bis zur Einschnürung des Zylinders zu stellen, dann erfolgt langsames Höherstellen in der ersten Viertelstunde, bis bei weiterem Höherstellen Zucken der Flamme oder Rußen eintritt. Die Einschnürungshöhe am Zylinder oder die Zylinderstellung ist so zu wählen, daß bei voll entwickelter Flamme das Maximum der Leuchtkraft erzielt wird. Die Bestimmung der Flammenhöhe wird mit einem an einer senkrechten Skala verschiebbaren Visierrohr, bei genauen photometrischen Prüfungen

<sup>1)</sup> S. a. Eger, Die Destillationsprodukte des Erdöles in ihrer Verwendung als Leuchtöl. Chem. Umsch. 6, 81; 1899; M. Albrecht, ebenda 5, 189; 1898; A. J. Stepanoff, Grundlagen der Lampentheorie. Stuttgart 1906; Prößdorf, Brennversuche. Petrol. 3, 231; 1907/08.

mit Kathetometer und Fernrohr ausgeführt. Nachdem die Flamme  $\frac{1}{4}$  h vor der ersten Photometerablesung auf die größtmögliche Höhe eingestellt ist, bleibt sie im weiteren Verlaufe der Prüfung ungeändert.

3. Die Messungen der Lichtstärke beginnen erst nach Einstellung der vollen Flammenhöhe und wenigstens halbständigem Brennen. Bei genauen Ermittlungen werden sie nach 4, 5, 6 oder mehr Stunden wiederholt.

Die mangelhafte Brennfähigkeit mancher Petroleumsorten, insbesondere solcher mit hohem Gehalt an über  $270^\circ$  siedenden Teilen, zeigt sich gewöhnlich erst bei längerem Brennen. Die Lichtstärke nimmt bei derartig mangelhaften Petroleumsorten nach mehreren Stunden Brennens erheblich ab.

4. Den Verbrauch an Petroleum stellt man im allgemeinen durch Wägung der Lampe vor und nach Beendigung des Brennversuchs. nur bei genauer Bestimmung nach jeder photometrischen Messung fest. Man gibt außer der mittleren Lichtstärke und dem Gesamtverbrauch auch den Verbrauch pro Kerzenstunde an und beobachtet gleichzeitig die Höhe und das Gewicht der verkohlten Dochtschicht. Zur Feststellung der Dochtverkohlung hebt man die Dochtkruste von dem unverbrannten Docht ab, reinigt sie mit Äther von noch anhaftendem Öl und wägt sie. Beobachtungen über Entwicklung von Geruch durch das brennende Petroleum werden gleichfalls notiert.

5. Bei besonders eingehender Prüfung eines Petroleums ergibt eine Destillationsprobe desjenigen Teiles des Petroleums, welches nach dem Verbrennen der Hälfte des Öles in der Lampe zurückbleibt, ein Urteil über die gleichmäßige Zusammensetzung des Öles vor und nach dem Brennen.

6. Als Lichteinheit dient in Deutschland die Hefner-Alteneck-Amylacetatlampe bei 40 mm Flammenhöhe. Der Arbeitsraum ist sorgfältig zu lüften, wenn die Lichtemission dieser Lampe nicht schwanken soll. Wo elektrischer Strom und die erforderlichen Meßapparate vorhanden sind, benutzt man als Normale eine elektrische Glühlampe von 10 HK, deren Kerzenstärke von Zeit zu Zeit mit der Hefnerlampe verglichen wird. — Von dem Bureau of Standards in Washington ist eine von Amerika, England und Frankreich angenommene internationale Lichteinheit festgesetzt worden, die von Deutschland trotz der Anerkennung des Bedürfnisses für eine derartige Größe abgelehnt wird. Die Umrechnung gestaltet sich folgendermaßen:

1 internationale Kerze	=	0,104 Carcel.
1 „ „	=	1,11 Hefner-Einheiten.
1 „ „	=	1 amerikanische Kerze.
1 „ „	=	1 Bougie décimale.

7. Ohne praktische Brennversuche können physikalische und chemische Prüfungen — bei normalen Siedegrenzen des Petroleums — nur dann Aufschluß über den Brennwert geben, wenn die Herkunft des Petroleums zweifellos feststeht.

9. Beispiele: Auf einem Stobwasserbrenner (14''') zeigte amerikanisches Water White-Petroleum nach 1 h 18,8, nach 3 h 18,7 HK Lichtstärke. Für

kaukasisches Nobelpetroleum waren die entsprechenden Lichtstärken 14,9 und 14,7 HK. Der Rückgang der Leuchtkraft, der fast bei allen Brennversuchen eintritt, soll von einer Fraktionierung des Öles im Docht herrühren.

Auf einem Patent-Reform-Rundbrenner, der sich von dem meistens benutzten Kosmosbrenner durch ein zweites, im Dochtrohr konzentrisch angebrachtes Rohr und durch einen eigenartig eingezogenen Zylinder unterscheidet, wodurch lebhaftere Verbrennung bewirkt wird, zeigt dasselbe Water White 21,7 bzw. 21,3 HK und Nobelpetroleum 18,2 bzw. 18,2 HK. Der Verbrauch war pro h und HK für Water White beim Stobwasserbrenner 2,81, beim Patent-Reformbrenner 2,71, für Nobelpetroleum 3,24 bzw. 2,90.

Handelt es sich darum, für eine neue Leuchtölsorte die passendste Lampenkonstruktion herauszufinden, so zieht Pröbldorf (loc. cit.) die gebräuchlichsten Handelskonstruktionen der Lampen heran und führt demnach 28 Brennversuche auf 14'''- (den verschiedenen, im Handel befindlichen) Rundbrennern, 2 auf 15'''-Flachscheibenbrennern und 1 auf 15'''-Flachbrenner aus. Demgegenüber schlägt Kißling vor, sich mit zwei Brennertypen zu begnügen, einem für kohlenstoffärmere (pennsylvanische) und einem für kohlenstoffreichere (russische) Öle.

### Heizwert.

(Vgl. Bd. I, S. 350, 454 und dieser Band, S. 113).

Da Petroleum einerseits zum Betrieb von Motoren, andererseits zu Heizzwecken Verwendung findet, ist die Bestimmung des Heizwertes oft von Bedeutung. Nach Untersuchungen von O. Mohr ergaben verschiedene Petroleumproben vom spez. Gewicht 0,793 bis 0,812 bei einem Flammpunkt von 22 bis 37,5° Heizwerte von 11 011 bis 11 101 cal.

Tabelle 15.

<i>d</i>	Heizwert Cal.
0,70 bis 0,75	11 700 bis 11 350
0,75 „ 0,80	11 350 „ 11 100
0,80 „ 0,85	11 100 „ 10 875
0,85 „ 0,90	10 875 „ 10 675
0,90 „ 0,95	10 675 „ 10 500

### Unterscheidung von Petroleumsorten nach ihrer Herkunft.

Da es manchmal von Wert sein kann, die Herkunft eines Leuchtöles festzustellen, haben sich verschiedene Forscher mit dieser Frage beschäftigt.

1. Versetzt man 2 bis 3 ccm amerikanisches Petroleum mit einem Tropfen Brom, so tritt fast augenblicklich Entfärbung ein, während alle anderen Öle längere Zeit rot gefärbt bleiben. Allerdings sind durch Crackdestillation hergestellte Öle ebenfalls stark ungesättigt und absorbieren deshalb Brom. Die Ermittlung der Herkunft eines Petroleums aus der Jod- oder Bromzahl hat daher nur wenig Wert. Von Graefe festgestellte Zahlen sind (Zeitschr. f. angew. Chemie 18, 1580; 1905): für Solaröl die Jodzahl 80, für russisches Petroleum 0 bis 1,6, amerikanisches 5,5 bis 16,5, galizisches 0,1, Wietzer Petroleum 0,7. In ähnlichem Sinne gibt auch amerikanisches Petroleum höhere Bromzahlen als russisches, rumänisches oder galizisches Leuchtöl (Utz, Petrol. 2, 43; 1906/07; Weger, ebenda S. 101).

2. Ein weiteres Merkmal zur Unterscheidung von Petroleumsorten bildet der Kältepunkt (vgl. auch S. 380). Danach gibt aus paraffin-

haltigem Erdöl gewonnenes amerikanisches, rumänisches und galizisches Leuchtöl, falls es nicht sehr sorgfältig entparaffiniert ist, bereits bei  $-10^{\circ}$  krystallinische Abscheidungen, während russisches Leuchtöl größere Kältebeständigkeit aufweist und noch bei  $-25^{\circ}$  klar bleibt. Nobelpetroleum ist sogar noch bei  $-70^{\circ}$  völlig flüssig.

3. Salpetersäureprobe nach Arragon (Chem.-Ztg. 33, 20; 1909). Schüttelt man ungefähr gleiche Teile von Leuchtöl und reiner Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4, durch Kochen mit etwas Harnstoff von salpetriger Säure befreit)  $\frac{1}{2}$  min kräftig um, so färbt sich amerikanisches Petroleum schön violett, während die Säure gelb wird, dagegen galizisches und russisches Petroleum gelb, die Säure braun. Bei Gemischen der letztgenannten Petroleumsorten mit amerikanischem Öl färbt sich das Ganze zunächst schwach violett und schlägt nach 10 bis 25 s langem Schütteln plötzlich in Gelb um. So lassen sich schon 10% galizisches und russisches Öl in amerikanischem nachweisen. Nach Versuchen von Graefe zeigen jedoch auch einzelne deutsche Petroleumsorten die charakteristische Rotviolettfärbung.

#### D. Putzöle aus Rohpetroleum.

Als Putzöle, die zum Reinigen blanker und lackierter Maschinenteile von verbrauchtem Öl und Schmutzteilchen dienen, werden in der Regel entweder die etwa zwischen  $100$  und  $150^{\circ}$  oder die etwa zwischen  $280$  und  $350^{\circ}$  siedenden, in den wertvolleren Produkten (Leuchtöl, Schmieröl) nicht unterzubringenden Teile des Rohpetroleums benutzt, indessen finden Abweichungen von den angeführten Siedegrenzen in einer nicht unerheblichen Zahl von Fällen statt. Unter den benzinartigen Produkten finden sich z. B. öfter Produkte, welche, wie das gewöhnliche Petroleumbenzin, schon bei  $70^{\circ}$  zu sieden beginnen. Entsprechend ihren Siedegrenzen sind die Putzöle entweder in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol oder nur im doppelten Volumen Alkohol löslich; Produkte, welche der Schmierölgrenze nahestehen, sind zum Teil in Alkohol unlöslich.

Je nach den Bedürfnissen der einzelnen Betriebe, dem besonderen Verwendungszweck, werden verschiedene Anforderungen an den Grad der Feuergefährlichkeit, die Farbe usw. gestellt; die Putzöle dürfen weder Farben und Lacke, noch blanke Eisenteile angreifen. In Putzölen aus Erdöl sollen Steinkohlenteeröle nicht enthalten sein, da diese leicht gesundheitsschädlich (hautreizend) wirken. In gleicher Weise verhalten sich Putzöle aus Braunkohlenteer, falls sie nicht durch Behandlung mit Laugen oder Alkohol von ihrem Phenol- und Kreosotgehalt befreit sind.

Die spez. Gewichte der Putzöle werden wie diejenigen der übrigen Petroleumprodukte (siehe S. 330), die Flammpunkte, je nachdem leichter oder schwerer brennbare Produkte vorliegen, mit dem Abelschen oder dem Pensky-Martensschen Prober (siehe S. 380, 480) bestimmt. Die Flammpunkte der über  $200^{\circ}$  siedenden Putzöle, welche wohl am häufigsten vorkommen, liegen, je nach der Höhe der Siedegrenzen, zwischen  $70^{\circ}$

und 155° im P e n s k y apparat (vereinzelt bei 38°), in der Mehrzahl jedenfalls unter 100°, zwischen 80 und 162° im offenen Tiegel. Andere zur Identitätsprüfung nach Lieferungsvorschriften oder Transportbestimmungen vorzunehmende Prüfungen, wie Bestimmung von Brennpunkt, Zähigkeit, werden gleichfalls nach den bei den übrigen Mineralölen üblichen Methoden ausgeführt.

Der Kreosotbestimmung, welche in der Regel nur bei teeröhlhaltigen Produkten ausgeführt wird, geht eine qualitative Probe auf phenolhaltige Teeröle nach Graefe, die sog. Diazoprobe (siehe S. 429) voraus. Falls diese positiven Befund ergibt, wird die Kreosotmenge in folgender Weise bestimmt (Lazar, Chem.-Ztg. 45, 197; 1921):

a) Differenzmethode. Im Schüttelmeßzylinder, der in halbe Kubikzentimeter geteilt ist, mit eingeschliffenem Stopfen, werden 150 ccm 5 proz. Natronlauge, 25 ccm Öl und 25 ccm Benzol geschüttelt, und zwar zunächst 140 ccm Natronlauge und, vorsichtig darüber geschichtet, 25 ccm Benzol, worauf der anfänglich unscharfe Meniscus der Lauge scharf erscheint. Dann läßt man tropfenweise aus der Pipette 10 ccm Lauge nachfließen, bis der Trennungsstrich genau auf 150 ccm zeigt, gibt 25 ccm Öl hinzu und schüttelt stark um. Nach  $\frac{1}{2}$  h liest man die Volumenzunahme der Lauge ab und gießt das Ganze ohne Nachspülen in einen Scheidetrichter, läßt nach dem Absitzen die Lauge in einen Destillierkolben ab und destilliert unter Zusatz von Siedesteinchen so lange ab, bis außer dem Benzol 3 ccm Wasser in den vorgelegten, unten eng ausgezogenen Meßzylinder übergegangen sind. Die übergegangene Benzolmenge wird von der Volumenzunahme der Lauge abgezogen, um die Kreosotmenge in den angewandten 25 ccm Öl festzustellen. War das Öl wasserhaltig und der Wassergehalt nach Marcusson (siehe S. 341) festgestellt worden, so muß dieser bei Ermittlung der Volumenzunahme der Lauge auch berücksichtigt werden.

b) Gravimetrische Methode. Nachdem man, wie vorstehend beschrieben, den ungefähren Kreosotgehalt ermittelt hat, extrahiert man im Scheidetrichter genau abgewogene 25 g Öl dreimal mit obiger Natronlauge, zieht die vereinigten Laugen mit wenig Äther zweimal aus (zur Entfernung von gelöstem Öl), zersetzt die ölfreie Kreosotlauge mit verdünnter Schwefelsäure unter Ätherzusatz, zieht mehrfach mit Äther aus, trocknet die vereinigten Ätherauszüge mit wasserfreiem gepulverten Natriumsulfat und destilliert die filtrierte ätherische Lösung, indem man sie aus einem Tropftrichter in ein gewogenes 50 ccm-Destillierkölbchen fließen läßt, ab. Wenn auf dem Wasserbad nichts mehr übergeht, ersetzt man den Tropftrichter durch ein Thermometer, das bis in die Kreosotflüssigkeit eintaucht, schiebt über das Ansatzrohr des Kölbchens ein Reagensglas, das mit Draht am Kolbenhals befestigt ist, erhitzt vorsichtig, bis die Temperatur des Kreosots auf 150° gestiegen ist, bringt dann die Thermometerkugel in die Höhe des Abzugsrohrs und erhitzt vorsichtig so, daß die aufsteigenden Kreosotdämpfe eben bis an die Thermometerkugel steigen und die letzten Ätherreste fortreiben. Dann läßt man abkühlen und wägt.

Nach den Lieferungsbedingungen der preußischen Staatsbahnen soll das Putzöl bei einem spez. Gewicht von 0,80 bis 0,85 bei Zimmerwärme klar, hell, schwach riechend, säure-, harz-, fett- und wasserfrei sein, Öle und Schmutzteile gut lösen, die Lackierungen nicht angreifen und einen Flammpunkt  $> 30^\circ$  im Abelapparat besitzen.

### E. Gasöle aus Rohpetroleum.

Die zur Gaserzeugung dienenden Öle werden durch Zersetzung in glühenden Retorten auf Ölgas verarbeitet oder dem Wassergas zwecks Carburierung im Regenerator zugesetzt, wo sie bei 800 bis 850° vergast werden. Man benutzt nicht nur rohes Erdöl und dessen leichtere Destillate, sondern auch Braunkohlenteer- und Schieferteeröle. Diese sind dünnflüssige, auf der Grenze zwischen Leuchtpetroleum und Schmieröl stehende Öle, die etwa zwischen 200 und 400° sieden; im doppelten Volumen Alkohol sind sie meistens zum größeren Teil bei Zimmerwärme löslich. Die vereinzelter vorkommenden niedriger siedenden Gasöle sind wie Petroleum im doppelten Volumen Alkohol leicht löslich.

Zwar lassen sich alle Mineralöle zur Gaserzeugung verwenden, d. h. durch Auftropfen auf glühende Flächen in Gas verwandeln, aber man benutzt zu diesem Zwecke natürlich nur solche Produkte, die sich als Leucht- oder Schmieröl nicht höher verwerten lassen. Bei der Ölgasbereitung läßt man das Öl in glühende Retorten tropfen, in denen es sich in Gas, Teer und Koks zersetzt, und zwar erhält man aus 1 kg Öl 500 bis 600 l Gas, 300 bis 400 g Teer und 40 bis 60 g Koks. Bei der Erzeugung von Wassergas aus Wasserdampf und glühenden Kohlen entsteht in der Periode des Warmblasens Generatorgas, mit dem man die mit Schamottesteinen ausgesetzten Vergasungsapparate (Carburatoren) heizt; läßt man in diese Carburatoren unter gleichzeitigem Einblasen von Wassergas Gasöl tropfen, so erhält man ein Gemisch von Wasser- und Ölgas, das genügende Leucht- und Heizkraft besitzt, um zur Vermischung mit Steinkohlengas zu dienen. In Deutschland ist der Verbrauch an Ölgas zurückgegangen, seitdem die preußische Staatsbahn zur Verwendung von Steinkohlengas übergegangen ist. Bayern benutzt nach wie vor Ölgas.

Seit der Einführung der Gasglühlichtbrenner und der Benutzung von Generatorgas zum Betriebe von Gasmaschinen ist der Heizwert des Gases von weit größerer Bedeutung als sein Leuchtwert. Man hält deshalb ein Gasöl — *ceteris paribus* — für um so wertvoller, je mehr es durch seinen eigenen Heizwert den des carburierten Gases vergrößert. Wenn man auch den Heizwert direkt bestimmen kann, so ist damit der Carburierwert als solcher noch nicht genügend gekennzeichnet, da man nicht weiß, welcher Anteil des Heizwertes in das zu carburierende Gas übergeht. Spiegel (*Journ. f. Gasbel.* 50, 45; 1907) schlägt deshalb vor, den Wert der Gasöle nach ihrem elementaranalytisch bestimmten Wasserstoffgehalt zu ermitteln. Jedoch fanden Roß und Leather (*Journ. of Gaslighting* 1906, 825), daß diese

Bewertungsmethode nicht ganz einwandfrei ist, da die Konstitution der Öle von Einfluß auf ihren Carburierwert ist. Hempel (Journ. f. Gasbel. 53, 53, 77, 101, 137, 155; 1910) bewertet die Gasöle nach ihrer „Effektzahl“, d. h. dem Produkt aus Gasausbeute und oberem Heizwert. In Grenzen von  $\pm 40^\circ$  um die günstigste Vergasungstemperatur (745 bis  $790^\circ$ ), bleibt die Effektzahl konstant, denn obwohl mit der Temperaturverschiebung eine weitgehende Änderung der Gaszusammensetzung (Olefine, Paraffine und Wasserstoff) stattfindet, bleiben die Energieverhältnisse doch davon unberührt. Mit der Temperatur steigt die Gasausbeute, während der Heizwert abnimmt.

Ein Schwefelgehalt macht das zum Carburieren zu verwendende Öl nicht unbrauchbar, da man nach der Reinigung des Gases nur wenig Schwefel zurückbehält. So ergab ein Öl mit 1% Schwefel nach der Vergasung nur  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  g Schwefel pro Kubikmeter Gas.

Spez. Gewicht (über 0,850), Zähigkeit nach Engler unter 3, Siedegrenzen und Flammpunkt werden zur allgemeinen Information über den Charakter der Öle oder als Identitätskontrolle nach den früher beschriebenen Methoden bestimmt.

Der Wert der Gasöle wird in erster Linie, da die Prüfung auf Verfälschungen nicht in Frage kommt, nach ihrem Vergasungswert, d. h. Gasausbeute und Heizwert des gewonnenen Gases, beurteilt. Zu diesem Zwecke dienen kleine Versuchsgasanstalten, deren Einrichtung freilich der Kosten wegen nur für Spezialfabriken und -institute in Frage kommt. Näheres darüber siehe Holde, S. 221, und Graefe, S. 160.

1. Der Apparat von Wernecke (Fig. 36) gestattet auch mit kleineren Mitteln im Laboratorium den Vergasungswert eines Gasöles zu bestimmen; es wird die Gas- und Teerausbeute von 100 ccm Öl bestimmt. Dieser Apparat hat, wie alle Laboratoriumsapparate, den Mangel, nicht unmittelbar die im Großbetrieb erzielten Resultate zu liefern. Da der Apparat noch hier und da zur Wertbestimmung von Gasölen benutzt wird, so sei er im nachfolgenden an der Hand von Fig. 36 kurz beschrieben.

Man gibt in den Hofmannschen Fülltrichter eine bestimmte Menge Öl hinein, das durch *i* und *h* in die Vergasungsretorte *g* gelangt. Durch Zurückwägen des Fülltrichters wird die vergaste Ölmenge bestimmt; durch das Nadelventil *k* wird das Zutropfen des Öles in die Retorte reguliert, so daß 10 bis 30 Tropfen in 1 min vergasen. Das in der rotglühenden Retorte vergaste Öl gelangt durch *f* nach dem Teerabscheider *o o*<sub>1</sub> und von dem Kondensationsrohr *r* in den Gasometer. Die Retorte und der Teerabscheider werden zur Bestimmung der Koks- und Teerausbeute vor und nach dem Versuch gewogen. Die Vergasung ist normal, wenn das entweichende Gas braun, der Teer dunkel gefärbt ist; bei anormaler Vergasung ist der Teer hellbraun, das Gas weiß gefärbt.

Den Wernecke schen Apparat hat Hempel (a. a. O.) etwas abgeändert, indem er das Gasentbindungsrohr gasdicht auf seinen Sitz durch eine Ringschraube preßte, wodurch vermieden wird, daß Öl unvergast abdestilliert. Obwohl die Übereinstimmungen der Versuchs-

resultate auf diesem Apparat wesentlich besser sind als auf dem ursprünglichen Werneckeschen, so sind sie jedoch nicht ausreichend, da die Erzielung von Temperaturkonstanz unmöglich ist. Der abgeänderte Apparat besitzt insofern eine gewisse Brauchbarkeit, als er die relativen

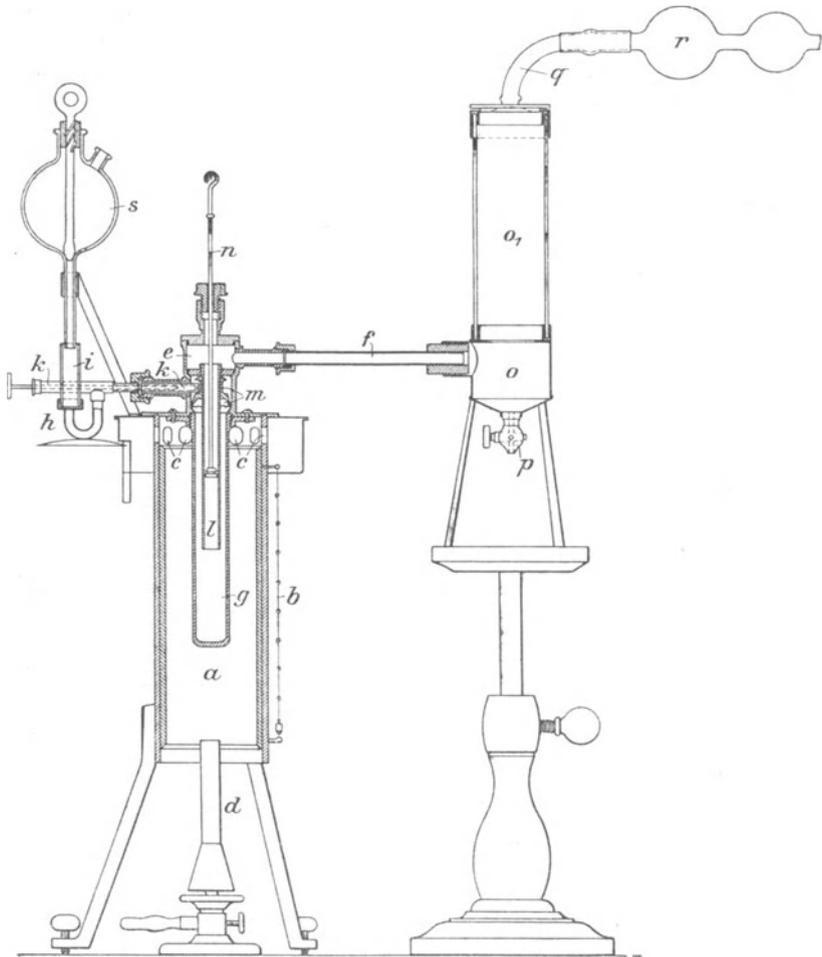


Fig. 36. Werneckes Apparat zur Bestimmung der Gasausbeute von Ölen.

Unterschiede der Öle annähernd zum Ausdruck bringt; für exakte Bewertungen jedoch erscheint er wegen der Abweichungen von den Resultaten des Großbetriebes ungeeignet.

2. Apparat von Ubbelohde und Philippide (St. Philippide, Inaug.-Diss., Karlsruhe 1914) (Fig. 37). Als Zersetzungsretorte dient ein aus nahtlosem Stahl gefertigtes Druckrohr 1 von 800 mm Länge, 30 mm lichter Weite und 6 mm Wandstärke, das in einem elektrischen

Röhrenofen 4 nach Ubbelohde (Chem.-Ztg. 36, 167; 1912) auf 600° erhitzt wird; die Messung der Temperatur erfolgt durch ein zwischen

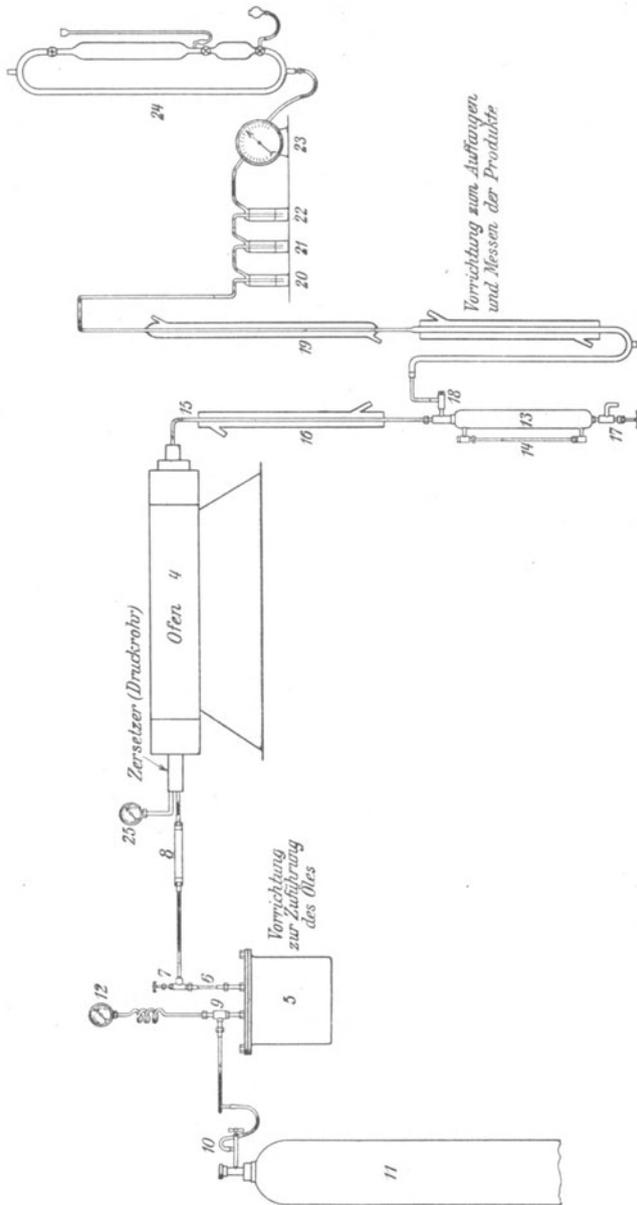


Fig. 37. Vergasungsapparat nach Ubbelohde und Philippide.

dem Rohr des elektrischen Ofens und dem darin befindlichen Zersetzer eingeführtes Silber-Nickel-Thermoelement. Zum Verschließen des Druck-

rohrs dienen einmal bzw. zweimal durchbohrte konische, durch Schraubenmuffen eingepreßte Verschlüsse, welche die Verwendung von Dichtungsmaterial entbehrlich machen. Durch Wasserstoffdruck aus der Bombe 11 wird das in dem montejustartigen Druckgefäß 5 befindliche Öl durch die bis auf den Boden reichende Röhre 6, durch Ventil 7 und die Meßvorrichtung 8 in den Zersetzer gedrückt. Die Meßvorrichtung, eine in einer starken Messinghülse befindliche Glascapillare von etwa 10 cm Länge und 0,1 mm Durchmesser, wird dadurch geeicht, daß man das Öl unter einem im Manometer 12 gemessenen Überdruck aus dem Montejus hindurchdrückt und an dem freien Ende der Capillare die in bestimmter Zeit ausfließende Ölmenge in graduierten Gefäßen auffängt. Aus der bei Benutzung verschiedener Drucke erhaltenen Eichungskurve kann man beim Vergasungsversuch die verdampften Ölmengen ermitteln, welche dem in den Manometern 12 und 25 gemessenen hydrodynamischen Druckgefälle an beiden Enden der Capillare entsprechen. Der bei der Zersetzung entstehende Teer passiert den Liebigkühler 16 und sammelt sich in der mit Flüssigkeitsstandglas 14 versehenen Vorlage 13, aus der er durch das Ventil 17 entnommen werden kann. Die Gase gelangen weiter durch das Reduzierventil 18 in den kräftig wirkenden aufrechten Kühler 19, in welchem jedoch niemals mehr Kondensation von Teer beobachtet wurde, von hier durch drei, mit schwerem Mineralöl zum Zurückhalten von Benzindämpfen gefüllte Waschflaschen 20 bis 22 und durch Gasuhr 23 nach Apparat 24 zur Messung des spez. Gewichts der Gase nach Hofsäβ (Journ. f. Gasbel. 34, 841; 1913; Zeitschr. f. angew. Chemie 27, 136; 1914).

## F. Treiböle.

(Vgl. das Kapitel „Flüssige Brennstoffe“ in Bd. I, S. 444.)

Als Kraftquelle für Explosions- und Verbrennungsmotoren, insbesondere Automobil- und Flugzeugmotore einerseits und Diesel- und Glühkopfmotore andererseits, verwendet man Destillationsprodukte des Erdöls, Braunkohlenteers und Steinkohlenteers. Für Explosionsmotore sind Treiböle erforderlich, die leicht vergasen, wie Benzin und Benzol oder Spiritus, bzw. Mischungen mit Benzol, mit Siedegrenzen bis höchstens 150°; dagegen findet bei den Verbrennungsmotoren keine Vergasung statt, weshalb man als Treiböle höher siedende Produkte verwendet, die sog. Gasöle, die, wenn sie aus Erdöl hergestellt sind, zu 90% zwischen 200 und 300° sieden und bis 350° vollständig übergehen sollen.

Die Anforderungen an Dieselmotoröl sind, je nachdem diese Motoren für Gasöl bzw. Destillate aus Erdöl oder Braunkohlenteer eingerichtet sind oder für Verbrennung von Steinkohlenteeröl, verschieden. Öle aus Erdölen sollen über 10% Wasserstoff enthalten und unteren Heizwert > 10 000 cal, Braunkohlenteeröle über 9700 cal zeigen. Dieselmotoröle aus Steinkohlenteer sollen nach Reichsanzeiger Nr. 131 vom 17. Juni 1920 folgende Eigenschaften besitzen:  $d = 1,0$  bis 1,1; Pech oder Teer dürfen dem Teeröl nicht zugesetzt sein. In Xylol unlösliche Bestand-

teile höchstens 0,3%, Asche höchstens 0,05%, Verkokungsrückstand höchstens 3,5%. fp (o. T.) nicht unter 65°; Wassergehalt höchstens 1%; Siedeanalyse mindestens 75% bis 350°; Öl muß bei +15° satzfrei sein.

Bestimmung des Xylol unlöslichen erfolgt durch Mischen von 25 g Teeröl mit 25 ccm Xylol und Filtration durch gewogenes Filter (siehe S. 341). Aschenbestimmung mit 10 bis 15 g Öl nach S. 388. Wassergehalt mit 100 ccm Öl und 50 ccm Xylol nach S. 341.

Verkokungsrückstand: In einem Platintiegel von guter Oberflächenbeschaffenheit (22 mm Bodendurchmesser, 35 mm Höhe, 33 mm oberer Durchmesser mit übergreifendem, gut passendem, in der Mitte mit 2 mm weitem Loch versehenen Deckel) wird 1 g Öl in der 18 cm hohen Flamme eines guten Bunsenbrenners erhitzt, wobei der Tiegel sich im heißesten Teil der Flamme befinden soll. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn sich über der Öffnung des Tiegeldeckels beim Nähern einer zweiten Flamme kein Flämmchen mehr zeigt, was schon nach wenigen Minuten der Fall ist. Nach Erkalten im Exsiccator wird der Rückstand gewogen.

Siedeanalyse wie bei Benzol (siehe Kapitel Steinkohlenteer) im Apparat von Kraemer und Spilker; statt des Kühlers wird ein 800 mm langes, 18 mm im Lichten weites Glasrohr verwendet.

Satzgehalt: 100 ccm Öl werden im Wasserbad bis zum Verschwinden aller Ausscheidungen erwärmt, auf +15° abgekühlt und  $\frac{1}{2}$  h bei 15° unter öfterem Umrühren belassen. Man saugt möglichst rasch auf einer Nutsche ab und bringt den Rückstand zur Befreiung von den letzten Ölresten auf einen porösen Tonteller. Der Rückstand wird mit einem Spatel abgehoben und gewogen.

Beim Dieselmotor kommt für die Heizwertbestimmung nur der „untere Heizwert“, d. h. die durch Verbrennung in der Bombe ermittelte Verbrennungswärme (oberer Heizwert), vermindert um die Verdampfungswärme des gebildeten Wassers, in Betracht. Letzteres wird bei der Verbrennung in der Bombe wieder verdichtet, während es im Dieselmotor mit den Auspuffgasen dampfförmig entweicht. Um diesen Betrag würde also für den Dieselmotor der obere Heizwert zu hoch erscheinen. Der untere Heizwert beträgt bei Leuchtpetroleum etwa 10 600, bei Petroleumgasölen und Braunkohlenteerölen ca. 9800, bei Steinkohlenteerölen etwa 8900 cal.

Ein Schwefelgehalt des Öles ist für dessen motorische Leistung ohne Belang, nur zieht man wegen der Angreifbarkeit der Auspuffröhren ein schwefelärmeres Öl vor. Im Motor selbst wirkt die schwefelige Säure nicht schädlich, da dort kein flüssiges Wasser zugegen ist.

## G. Heizöle (Masut, Astatki).

(Vgl. auch das Kapitel „Flüssige Brennstoffe“ in Bd. I, S. 443.)

Man verwendet zu Heizzwecken, besonders natürlich in ölreichen Ländern, rohe Erdöle, flüssige Rückstände der Erdöldestillation von geringerem Werte (Masut), Teere und Teeröle zur Heizung von Lokomotiven, Schiffsmaschinen und in vielen anderen Zweigen der Technik.

Die flüssige Feuerung hat den Vorzug, keine Asche und Schlacken zu bilden, eine reine rußfreie Flamme zu geben, die Heizflächen nicht zu verunreinigen und damit bessere Wärmeübertragung zu erzielen, und bietet noch die Vorteile der ständigen bequemen Kontrolle und einfachen Wartung der Feuerung, sowie leichtes An- und Abstellen der Heizung ohne Verschwendung von Brennmaterial.

Da sich Öle und die Produkte ihrer Verarbeitung, selbst Säureharze in Verdünnung mit Schwerbenzin in geeigneten Apparaten (Forsunken) mit ziemlich gleichem Erfolg zu Heizzwecken verwenden lassen, kann sich die Untersuchung des Materials auf die Bestimmung des Heizwertes beschränken, bei Teeren und Teerölen ist Bestimmung des Wassergehaltes erforderlich. Für den Identitätsnachweis dürfte die Bestimmung des spez. Gewichts, der Zähflüssigkeit usw. genügen, für den Grad der Feuergefährlichkeit die Ermittlung des Flammpunktes. Bisweilen ist die Bestimmung des Verhaltens in der Kälte (siehe S. 474) von Wichtigkeit, da ein leicht erstarrendes Öl bei Winterkälte Verstopfung der Brenneröffnungen und Zuleitungsröhren veranlassen könnte.

Die vom Bergbauamt der Vereinigten Staaten (Petrol. 7, 153; 1911/12) an Heizöle gestellten Anforderungen sind:

Heizwert . . . . .	mindestens 10 000 cal.
Flammpunkt . . . . .	nicht unter 60°
Spez. Gewicht bei 15° . . . . .	0,85 bis 0,96
Erstarrungspunkt . . . . .	unter 0°
Wassergehalt . . . . .	höchstens 2%
Schwefelgehalt . . . . .	„ 1%

Die im Inland als flüssige Heizstoffe in Betracht kommenden Generatorsteere, Tieftemperaturteere, Teerphenole, Kreosotöl und Fresol (Spritextrakt von Braunkohlenteer und Braunkohlenteerdestillaten) dürften naturgemäß, auch wenn sie nicht den hohen Heizwert von 10 000 cal erreichen, doch im Bedarfsfalle als Heizstoffe von Wichtigkeit sein.

## H. Transformatorenöle.

(Literatur: Holde, Mitteilungen 22, 147; 1904; W. Brauen, Chem. Umsch. 21, 138, 170; 1914.)

Die Transformatoren der elektrischen Kraftanlagen werden vielfach zur Kühlung und zur Vermeidung des Überschlagens von Funken zwischen den Drahtwickelungen, wie dies leicht bei feuchter Luft eintreten kann, in bedeckten Behältern vollständig in Öl eingestellt.

Das für Transformatoren benutzte Öl muß sorgfältig von Wasser und Mineralsäuren befreit sein, damit es gut isoliert und das Kupfer sowie die Baumwollspinnung nicht angreift. Auch muß es möglichst wenig verdampfbar sein und dementsprechend hohen Flammpunkt haben, da es sich in den Transformatoren bis auf etwa 90° erhitzt und bei ziemlich großer Oberfläche benutzt wird. Bei mehrstündiger Erhitzung auf 120° soll das Öl keine Zersetzungen oder Niederschläge zeigen; es soll auch in der Winterkälte, welcher der Transformator ausgesetzt ist, noch bequem flüssig sein.

Man benutzt als Transformatoröle sehr gut raffinierte Mineralöledestillate, die völlig säure-, schwefel-, aschen- und wasserfrei sind. Da Mineralöle bei längerer Erwärmung zu Zersetzung infolge von Oxydation und dadurch bedingter Abscheidung von asphaltartigen Stoffen neigen, ist es erforderlich, die zu benutzenden Öle auf den Grad ihrer Zersetzlichkeit zu prüfen. Die festen, gelb bis schwarz gefärbten Zersetzungsprodukte setzen sich auf Kern und Spulen des Transformators als Krusten ab und verstopfen auch die Zirkulationskanäle. Als schlechter Wärmeleiter verhindert dieser Schlamm die Wärmeabgabe des Transformators an das Öl; die Folge hiervon ist stärkere Erwärmung und Beanspruchung der Isoliermaterialien, die zum Durchschlag führen kann. Der sich bildende Schlamm ist in kaltem Mineralöl unlöslich; er ist in Benzol löslich und enthält bisweilen bis zu 30% Asche. Die sich bei der Oxydation des Öls bildenden Säuren sind in Benzin unlösliche Oxysäuren, welche mit dem Blei des verbleiten Eisenblechkastens schwer lösliche Seifen bilden. Die Ausschließung des Bleis bei der inneren Belegung des Transformators hat die Wiederkehr solcher, dem Öl in erster Linie zugeschobenen Zerstörungen verhindert. Durch die anwesenden Metalle, besonders Kupfer, wird die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Luftsauerstoff und Öl stark erhöht.

Die Erscheinung, daß durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure raffinierte, farblose oder hellgelbe Öle sich schlecht bewähren, ist darauf zurückzuführen, daß sie, trotzdem sie weniger Schlamm bilden, offenbar infolge stärkerer Labilisierung der Bindungen in den Kohlenstoffketten unter Einwirkung von Luft und Wärme sich unter Bildung öllöslicher Säuren und Wasser zersetzen und so leicht zu Durchschlägen führen.

Zur Prüfung der Öle auf ihre Neigung zur Schlammbildung erhitzt man sie unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff auf 120°. Erfahrungsgemäß zersetzen sich Mineralöle mit hohem Gehalt an Kohlenwasserstoffen mit offenen Kohlenstoffketten besonders stark, während ringförmige Kohlenwasserstoffe haltbarer sind. Deshalb eignen sich Harzöle, welche durch Destillation von Harz gewonnen und durch Reinigung vollkommen säure- und harzfrei erhalten werden können, besser als Mineralöle. Die etwas größere Verdampfbarkeit der Harzöle kommt dabei nicht so sehr in Betracht; die Isolationsfähigkeit ist sogar besser als die der Mineralöle. Harzöl bietet auch den Vorteil, daß die bei der Oxydation entstehenden Säuren im Gegensatz zu dem Verhalten des Mineralöls im Öl gelöst bleiben und sich auch weder unter Wasserabspaltung bilden, noch Metall und Isolation angreifen. Harzöl wird zwar bei der Benutzung im Transformator dicker als Mineralöl, doch fällt mit steigender Temperatur die Viskosität stärker ab, so daß bei der im Transformator herrschenden Temperatur das Öl wieder genügend dünnflüssig ist, um gut zu zirkulieren und die Wärme abführen zu können. Mischungen von Mineral- und Harzöl sollen nicht verwendet werden, da sie sich wie reine Mineralöle zersetzen.

Die elektrische Prüfung des Transformatorenöles auf seine Brauchbarkeit als Isolationsmaterial (Elektr. Anzeiger durch „Organ für Öl- und Fetthandel“ 1904, Nr. 54) erfolgt nicht durch Bestimmung seines Isolationswiderstandes, sondern durch Messung der Spannung, die notwendig ist, damit eine Ölsäule bestimmter Länge durchschlagen wird. In einem mit dem Probeöl gefüllten Gefäß von 200 ccm Inhalt und 3 cm Durchmesser wird eine Funkenstrecke angeordnet, und es wird die Spannung gemessen, bei welcher Funken überspringen. Die Tauchtiefe der Funkenstrecke muß bei den Versuchen immer dieselbe sein; die Funkenkugeln sollen glatt poliert sein. Wasser oder Luftblasen und kleine Fasern beeinflussen in hohem Grade das Meßresultat.

Nach einer anderen Methode (Chem. Umsch. 16, 232; 1909) ermittelt man die Durchschlagsfestigkeit des auf 80° erwärmten Öles gegen Hochspannung zwischen zwei vertikal übereinander stehenden Stahlkugeln von 10 mm Durchmesser und 5 mm Abstand, und stellt dann bei abnehmender Temperatur die Effektivwerte der Spannung fest, für welche die 5 mm dicke Ölschicht kontinuierlich durchschlagen wird (siehe Tab. 16).

Tabelle 16.

Temperatur	Durchschlagsspannung
68°	50 000 V
59°	48 000 „
45°	45 000 „
34°	43 000 „
26°	40 000 „

Außer für Transformatoren werden sog. „Schalteröle“ zur elektrischen Isolierung, insbesondere Verhütung der Funkenbildung bei Schaltern für Einschaltung sehr hoch gespannter Ströme benutzt. Für diese Zwecke müssen völlig wasser- und säurefreie und insbesondere sehr schwer verdampfbare, also erst bei starker Erhitzung entflammbare Öle benutzt werden. Man verwendet zweckmäßig dünnflüssige Öle (Englergrad bei 20° unter 10), damit das Öl schnell in die Unterbrechungsstelle einzudringen und den Lichtbogen zu löschen vermag; spez. Gewicht 0,880 bis 0,900; Flammpunkt (offener Tiegel) über 170°, Brennpunkt über 200°, Kältepunkt unter -15°. Nach Breth (Petrol. 7, 290; 1911/12) ist ein Öl um so widerstandsfähiger gegen Funkendurchschlag, je dünnflüssiger es ist. Als Schalteröle sind Harzöle nicht zu verwenden, da sie infolge höheren Kohlenstoffgehalts stärker verkohlt werden als Mineralöle.

Die von der Vereinigung der Elektrizitätswerke herausgegebenen „Technischen Bedingungen für die Lieferung von Transformatoren- und Schalterölen“ lauten folgendermaßen (Elektrotechn. Zeitschr. 1922, 5):

1. Als Transformatoren- und Schalteröl sollen nur reine, raffinierte Mineralöle verwendet werden.

2. Spez. Gewicht 0,85 bis 0,95 bei 20°.

3. Englergrad bei 20° nicht > 8.

4. Flamm- und Brennpunkt, im offenen Tiegel nach Marcusson bestimmt, nicht unter 145° bzw. 165°.

5. Der Gefrierpunkt der Öle soll nicht oberhalb -15° liegen. Die Öle sollen im Reagensglas von 15 mm Weite, 4 cm hoch aufgefüllt, nach einstündiger Abkühlung auf -15° noch fließend und klar sein.

6. Das Öl soll bei 20° völlig klar und frei von Alkali und Schwefel sein. Die Säurezahl darf höchstens 0,014 % ber. als SO<sub>3</sub> betragen.

7. Das Öl soll praktisch frei von mechanischen Verunreinigungen sein.

8. Das Öl soll nach einer 70stündigen Erwärmung auf 120° unter Durchleitung von reinem Sauerstoffgas noch vollständig klar und in Benzin 0,700 klar löslich sein. Die Teerzahl darf 0,3 % nicht übersteigen.

Prüfung auf freies Alkali. Man löst das Öl in einem neutralisierten Gemisch von Benzol-Alkohol (2 : 1) und titriert bei eintretender starker Rotfärbung das freie Alkali mit  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure zurück.

Prüfung auf Schwefel. Zur qualitativen Vorprüfung auf Schwefel wird etwa 1 ccm des Öls mit einem erbsengroßen Stücke metallischen Natriums erhitzt, bis alles Öl verdampft und die Masse schwach rotglühend ist. Die mit Wasser aufgenommene Schmelze ergibt bei Gegenwart von Schwefel die Heparreaktion (brauner Fleck auf Silbermünze), sowie Färbung mit Nitroprussidnatrium.

Quantitativ bestimmt man den Schwefel nach Rothe (S. 360).

Verteerungsprobe A (Schiedsmethode) zu Punkt 8: 150 g Öl werden in einem 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben unter Durchleiten von sorgfältig getrocknetem Sauerstoff (lichte Weite des Rohres, das 1—2 mm über dem Kolbenboden mündet, mindestens 3 mm, zwei Blasen pro Sekunde) im Ölbad auf 120° während 70 h ununterbrochen erwärmt. Nach Beendigung des Versuchs werden zur Bestimmung der Teerzahl 50 g Öl in einem mit Kühler versehenen Glasgefäß 20 min auf siedendem Wasserbad mit 50 ccm Kiblingscher Lauge erwärmt, welche 1000 Gewichtsteile Alkohol, 1000 Gewichtsteile Wasser und 75 Gewichtsteile Ätznatron enthält. Nach Aufsetzen eines Kühlrohres wird das warme Gemisch während 5 min kräftig geschüttelt, alsdann in einen Scheidetrichter übergeführt und ein möglichst großer Anteil der alkoholischen Lauge abfiltriert. 40 ccm des Filtrats werden mit Salzsäure angesäuert und die Teerstoffe zweimal mit je 50 ccm Benzol aufgenommen. Die Benzollösung wird alsdann zweimal mit lauwarmem Wasser säurefrei gewaschen und in einem Jenenser Kolben auf dem Wasserbad von Benzol befreit. Der Rückstand wird bei 100° 10 min lang getrocknet, gewogen und auf die gesamte Laugenmenge umgerechnet.

Abgekürztes Verfahren B (Natriumsuperoxydmethode): 50 g Öl werden in einem trockenen, 400 ccm Erlenmeyerkolben mit 3 g trockenem Natriumsuperoxyd (Kahlbaum) und 50 ccm Kissling-scher Lauge am Rückflußkühler 20 min auf siedendem Wasser-bade (unter zeitweiligem Entfernen des Kolbens vom Bade bei zu starkem Sieden) erhitzt und alsdann, wie unter A beschrieben, weiter behandelt. Die gefundenen Werte stimmen annähernd mit denen der Methode A überein. In Zweifelsfällen ist nur Methode A maßgebend.

Bänderprüfung. Vielfach ist es üblich, die Baumwollbänder, mit welchen die einzelnen Spulen in den Transformatoren umwickelt sind, auf ihre Haltbarkeit bei längerer Berührung mit dem Transformatoröl zu prüfen. Man erhitzt das Öl, in welches die Bänder in einem Metallgefäß eingetaucht sind, 240 h auf 120° und prüft an kleinen, nach je 24 h Erhitzung herausgenommenen bzw. abgeschnittenen Stücken Band die Veränderung der Reißfestigkeit auf dem Schopper-schen Apparat. Man benutzt für diese Prüfung zur Erzielung eines guten Durchschnittwertes möglichst viele Vergleichsbänder, da die Fasern der einzelnen Bänder vielfach wechselnden Widerstand gegenüber der Erhitzung in Öl zeigen. Die in kg angegebene Zerreißfestigkeit wird für das erhitzte Band im Verhältnis zum ursprünglichen unerhitzten Band in % angegeben und als „Bandfestigkeit“ bezeichnet. Außerdem wird die Farbenveränderung der Bänder beim Erhitzen festgestellt. Aus beiden Feststellungen wird die Güte des Öles ermittelt. Die ungenügende Übereinstimmung der Ergebnisse bei Wiederholungsversuchen, insbesondere auch an verschiedenen Prüfungsstellen wird vielfach bemängelt.

### J. Staubbundene Öle (Fußbodenöle).

Um die Entwicklung des Straßenstaubes wirksamer zu hemmen, als dies durch Wasserbesprengung möglich ist, hat man die Imprägnierung der Straßenoberfläche mit Teer oder Öl versucht; die Wirkung beruht auf dem äußerst langsamen Verdunsten der schweren Anteile, der Oxydationsfähigkeit unter Bildung asphaltartiger Produkte und auf dem Desinfektionsvermögen. Der Teer wird heiß auf die Straße gebracht und durch Bürsten automatisch in die Straße hineingebürstet, oder man benutzt unter Zusatz emulsionsbildender Stoffe hergestellte Mischungen von Öl und Wasser (z. B. Westrumit). Als geeignetes Material zur Staubverhütung dienen Erdöle, schwere Asphaltöle, Abfallöle, Teere, flüssige Asphalte u. dgl.

Zur Bekämpfung der Staubplage in Buchdruckereien und Schriftgießereien werden die Fußböden regelmäßig geölt, da bei einem Anstrich mit einem nichttrocknenden Öl der auf den Boden gelangende Staub dort festgehalten und, ohne aufzuwirbeln, durch trockenes Kehren beseitigt werden kann; jedoch wird dies Verfahren teilweise von der Praxis bekämpft, weil durch die Ölung der Fußboden schlüpfrig wird und leicht zu Unfällen Anlaß geben kann.

Von Heise (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 30, Heft 1, 1909) wurde festgestellt, daß sog. wasserlösliche Öle (siehe S. 522), die vor dem Gebrauch mit Wasser verdünnt werden, als Fußbodenöle nicht empfehlenswert sind. Von den wasserunlöslichen Ölen, die unmittelbar auf den Fußboden aufgetragen werden, erfüllen dünnflüssige reine Mineralöle am besten den gewünschten Zweck.

Ein Zusatz von Riechstoffen, wie er in einzelnen Fußbodenölen nachgewiesen wurde, ist nicht erwünscht, im Falle von Nitrobenzol vom gesundheitlichen Standpunkt aus sogar zu verwerfen. Künstliche Färbung ist für die Wirkung eines Öles als Staubbindemittel wertlos. Als Entscheidungsmittel für die benutzten Mineralöle darf höchstens Chinolingelb verwendet werden; ein Zusatz von Nitronaphthalin ist jedoch nicht zulässig, da es im Sonnenlicht nachdunkelt und dadurch zu Dunkelfärbung des Fußbodens Veranlassung gibt. Auch ein Zusatz von fettem Öl wird als zweckwidrig betrachtet, da es Anlaß zur Bildung klebriger Abscheidungen und zu dadurch bedingter Unreinlichkeit des Bodens geben kann. Nach Angaben von F. C. Krist soll jedoch ein Zusatz von einigen Prozent Olein zu dem Öl von Vorteil sein, weil dadurch das Aufwaschen der Fußböden mit Seifenwasser oder verdünnten Laugen erleichtert wird.

Das zur Ölung von Holzfußböden verwendete Öl soll reines Mineralöl sein, zur Vermeidung des Abfettens und von zu großer Schlüpfrigkeit eine spez. Zähigkeit von 30 bis 40 bei 20° besitzen; ferner soll es im Verlauf einiger Wochen keine klebrigen Abscheidungen geben. Zur Entscheidung dieser Frage breitet man 1 cem Öl in einer flachen Glasschale von etwa 9 cm Durchmesser und 1 cm Randhöhe aus und setzt es dann vier Wochen der Luft und dem Licht aus. Nach dieser Zeit müssen das Öl und etwa vorhandene Abscheidungen sich durch Zusammenschaben mit einem Kartonblatt leicht entfernen lassen; zähe, fest am Boden des Glases haftende Schichten dürfen nicht vorhanden sein.

Ebenso verlangt Krist, daß als Fußbodenöle reine Mineralöle von nicht großer Viscosität verwendet werden, damit sie möglichst schnell in die Poren des Fußbodens eindringen und umgekehrt wieder schnell in der sich ansammelnden Staubschicht durch Capillarwirkung emporsteigen und den Staub abbinden. Am besten sollen sich gut raffinierte, geruchschwache Mineralöle vom spez. Gewicht 0,800 bis 0,885 und nicht über 6,5 Englergrad bei 20° bewähren. Der genannte Autor macht auch darauf aufmerksam, daß reines Mineralöl zur Ölung von Linoleum ungeeignet sei, da es dies in seinem Gefüge oberflächlich lockert und dadurch rasche Abnutzung bedingt.

## K. Paraffinmassen aus Erdöl.

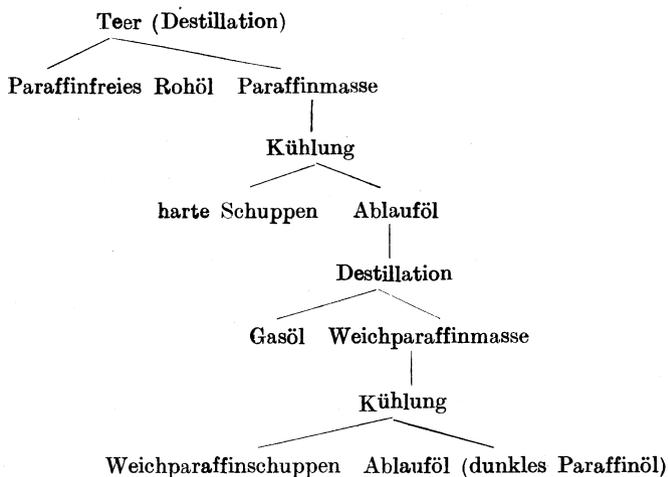
In den Rückständen der Petroleumdestillation sind je nach der Herkunft der Öle schwankende Mengen Paraffin enthalten, z. B. in den Residuen rumänischer Öle 0,5 bis 18%. Da das Paraffin zunächst in der Form des amorphen Protoparaffins vorliegt, das selbst nach

Abkühlung nicht durch Druck vom Öl zu trennen ist, muß Destillation vorgenommen werden, bei der das Paraffin in die krystallinische Form des Pyroparaffins übergeht. Die Entparaffinierung der Destillate geschieht dann durch wiederholtes Abkühlen und Abpressen in Filterpressen und Ausschwitzen der letzten Ölanteile aus den Preßlingen in den sog. Schwitzkammern.

Unter „Paraffinmassen“, „Paraffinschuppen“ usw. versteht man feste, meist schuppige und mehr oder weniger stark durch noch anhaftendes Öl gefärbte Massen von Paraffin aus Rohpetroleum, Braunkohlenteer und anderen bituminösen Körpern; sie stellen das Rohmaterial dar für die Herstellung des Kerzenparaffins, für das Paraffinieren der Zündhölzer, für Isolationsmaterial der elektrotechnischen Industrie usw.

In Mitteldeutschland gelten nach Bube als Paraffinmasse die paraffinreichen Destillate, die, entsprechend ihrer Entstehung durch Destillation, nur 25—50% Paraffin, im übrigen Öl enthalten.

Das zur Kerzenfabrikation dienende Paraffin, das sog. Hartparaffin, schmilzt bei 50—52°, Mittelparaffin bei +46°, Weichparaffin bei 40—42°; es kommen aber auch über 52° schmelzende sowie weichere, bis nahe bei 30° schmelzende sog. Weichparaffinmassen in den Handel. Diese werden aus den Ablaufölen der kalten Pressung der Rohparaffinmasse nach folgendem Schema (Braunkohlenteer) erhalten:



Das vorwiegend in Mitteldeutschland erzeugte Weichparaffin ist nicht mit der noch ölhaltigen Weichparaffinmasse zu vergleichen, sondern stellt eine gute, glasige, ölfreie farblose bis weiße Art Paraffin dar, das zur Zündholzimpregnierung ebenso wie sog. Mahlschuppen, d. h. nicht restlos entöltes Weichparaffin benutzt wird. Letzteres ist immerhin so weit entölt, daß es sich in Schlagmühlen zu feinen Schuppen mahlen läßt, die auch im Sommer noch nicht wieder fest zusammenbacken und weiß, grau bis gelblichweiß aussehen.

Das obige Schema der Gewinnung des Weichparaffins zeigt, daß dabei allmählich die leichter flüchtigen und spez. leichteren Öle abgeschieden werden. Das höher siedende schwere Öl, dunkles Paraffinöl 0,905/920 bis 20° bleibt bei den Weichparaffinschuppen.

Aus den Weichparaffinmassen werden in der Braunkohlenteerindustrie soweit Weichschuppen abgeschieden, daß diese etwa  $\frac{1}{5}$  der gesamten Paraffinerzeugung als 40/42er Paraffin ausmachen.

Das sog. Mittelparaffin, 46 er, wird vielfach aus der Preßmasse, d. h. den vereinigten Abläufen von Pressen der Hartschuppen oder Weichschuppen mit Benzin, durch Destillation, Kühlung und Benzinpresserei der Preßparaffinschuppen gewonnen.

Die Paraffinmassen und -schuppen werden gewöhnlich nach dem Grad der Verunreinigungen, dem Gehalt an Rohschuppen oder dem Gehalt an reinem Paraffin und nach dessen Schmelzpunkt beurteilt.

### Äußere Erscheinungen.

Reines Paraffin ist farblos bis schwach gelblich gefärbt, Paraffinschuppen sollen hellgelb, Weichparaffin silbergrau gefärbt sein. Grünlichgelbe oder braune Farbe rührt von fehlerhafter Destillation, mangelhafter Raffination oder von Oxydation ungesättigter Verbindungen her. Handelsparaffin soll sich nicht fettig, sondern schlüpfrig und trocken anfühlen; es soll einen klingenden Ton geben; weiches Paraffin klingt dumpf.

### Physikalisch-chemische Kennzahlen.

Der Flammpunkt wird im allgemeinen bei Paraffin nicht ermittelt. L. Singer gibt ihn für österreichisches Paraffin im offenen Tiegel (siehe S. 483) bei Paraffin vom Schm. 43/45° zu 190°, bei 50/52er zu 203°, bei 60/62er zu 226° an; der Brennpunkt liegt bei diesen Paraffinen bei 217, 235 bzw. 267°. Spez. Wärme bei —19 bis —20° 0,525, bei 25 bis 30° 0,589, bei 35 bis 40° 0,622, steigt im flüssigen Zustand bei 52,4 bis 55° bis auf 0,700.

Die vorstehenden Unterschiede sind für die Beurteilung der Verdampfbarkeit von Paraffinbädern nicht ohne Belang.

Die Contraction des geschmolzenen Paraffins beim Erstarren beträgt 11 bis 15%. Schmelzwärme des Paraffins vom Stockpunkt 52,2° 39 cal, steigend bis etwa 44 cal bei ep 65,4°. (Nähere Angaben siehe Holde, S. 351 bis 355.)

Untersuchung von Paraffin und Paraffinkerzen siehe Kapitel „Braunkohlenteerindustrie“ S. 316ff.

### Schuppengehalt der Paraffinmassen.

Der Wert des Paraffins richtet sich nach dem Gehalt an Schuppen bzw. reinem Paraffin. In Anlehnung an das Verfahren der Technik bestimmt man den Gehalt an Schuppen durch starkes Auspressen von etwa 30 bis 50 g eisgekühlter Masse, die in mehrere Lagen Filterpapier oder Leinwandpreßtücher eingeschlagen ist, bei etwa 2 bis 3° und Zurückwägen der verbleibenden Schuppen.

### Reinparaffingehalt der Massen und Schuppen.

1. Fällungsmethoden. Die Ermittlung des Paraffingehalts erfolgt nach dem S. 352ff. beschriebenen Verfahren von Engler-Holde durch Lösen von 0,5 bis 1 g Substanz in Äther, Fällen mit Alkohol und Wiederholung der Operation im Filtrat der ersten Fällung, oder nach Schwarz und v. Huber (S. 354), welche die zweite Fällung vermeiden, da alles Paraffin durch einmalige Behandlung mit Butanon gewonnen wird.

Bei den Weichparaffinmassen gibt das Verfahren von Engler-Holde nur Näherungswerte, da die Weichparaffine noch bei  $-20^{\circ}$  in Alkohol-äther erheblich löslich sind. Allerdings brachte die Technik früher vielfach nicht mehr Paraffine aus dem Erdöl heraus, als nach Holde gefunden wird.

Das Butanonverfahren gestattet nach Schwarz (Mitteilungen 36, 241; 1918) auch die Isolierung der Weichparaffine, indem man in der S. 354 angegebenen Weise zunächst bei  $-5^{\circ}$  die harten, zur Kerzenfabrikation geeigneten Paraffine abscheidet, dann in dem eingedampften Filtrat das Weichparaffin in üblicher Weise bei  $-15^{\circ}$  mit Butanon ausfällt. So konnte z. B. ein galizisches Kerzenparaffin vom Schm.  $53^{\circ}$  in 87% Hartparaffin vom Schm.  $52$  bis  $55^{\circ}$  und 11% Weichparaffin vom Schm.  $34$  bis  $39^{\circ}$  zerlegt werden.

Wird Weichparaffin bei  $15^{\circ}$  auf einen Tonteller gestrichen, so soll es keine öligen Bestandteile an den Ton abgeben, den Erstarrungspunkt dadurch nicht ändern.

2. Schwitzverfahren. Die technische Arbeitsweise läßt sich auch zur Laboratoriumsprüfung des Rohparaffins auf Paraffinausbeute nach folgender Vorschrift der A.-G. für Mineralölindustrie vorm. David Fanto und Co., Pardubitz<sup>1)</sup>, ausgestalten:

In einer kleinen, aus Blech gebauten Laboratoriumskammer, die einen mit Wasser gefüllten Mantel besitzt und mitsamt Mantel durch Asbest isoliert ist, wird auf ein Sieb 1 kg Rohparaffin gegeben, das schon vorher in einer entsprechend großen Form eingegossen und erstarren gelassen wurde. Nun wird die Temperatur des Wassers im Mantel durch eine kleine, gut regulierbare Flamme langsam erhöht und beobachtet. Die Abläufe gelangen durch einen in dem Boden der Kammer angebrachten Stutzen in ein darunter aufgestelltes Gefäß und werden folgendermaßen bezeichnet:

Fraktion I vom Anfang des Schwitzens bis zu  $33^{\circ}$  Stockpunkt des Ablaufs,

Fraktion II von  $33^{\circ}$  Stockpunkt bis zur Transparenz des Kammerinhalts.

Diese Einteilung wurde auf Grund praktischer Erfahrungen gemacht, welche ergaben, daß das Paraffin, welches in der Fraktion bis  $33^{\circ}$  Stockpunkt enthalten ist, durch erneutes Schwitzen nicht ge-

<sup>1)</sup> Nach einem freundl. Hinweis von L. Singer und Mitteilung genannter Firma.

wonnen werden kann. Jedoch ist die Grenze nicht bei allen Paraffinen 33°, sondern sie hängt von der Beschaffenheit des zum Schwitzen gelangenden Rohmaterials ab und kann manchmal bis zu 40° heraufgehen.

Die beim ersten Schwitzen erhaltene zweite Fraktion wird umgeschmolzen, erstarren gelassen und erneut geschwitzt. Hierbei erhält man wieder

- eine Fraktion I bis 33° Stockpunkt des Ablaufs und eine
- Fraktion II bis zur Transparenz des Kammerinhalts.

In der Kammer verbleibt ein transparentes Paraffin, welches dem bei der ersten Fraktionierung erhaltenen zugegeben wird; Fraktion II gelangt wieder zum Schwitzen. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange (3- bis 5 mal), als eine genügende Menge der Fraktion II zum Schwitzen vorliegt. Ist dies nicht mehr der Fall, so werden alle Fraktionen I vereinigt und in diesem Gemisch der Paraffingehalt nach Engler - Holde bestimmt. Auch von der letzten Fraktion II, welche wegen der kleinen Menge nicht mehr zum Schwitzen gelangen konnte, wird die Paraffinbestimmung nach Engler - Holde durchgeführt. Von den so erhaltenen Zahlen werden erfahrungsgemäß 60 bis 65% als praktisch ausbringbare Paraffinmenge angerechnet.

Die gesamte Paraffinausbeute summiert sich somit aus

1. bei all dem Schwitzen erhaltenen transparenten Schwitzgute,
2. 60 bis 65% des nach Engler - Holde bestimmten Paraffingehalts der ersten Fraktionen,
3. 60 bis 65% des nach Engler - Holde bestimmten Paraffingehalts in der Fraktion II, welche infolge der kleinen Menge nicht mehr zum Schwitzen gelangen konnte.

Hat man nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren den Gehalt an Reinparaffin ermittelt, so bleibt als Rest der sog. Ölgehalt.

Gegen das vorstehende, als bewährtes Beispiel aus der Erdölindustrie angeführte Verfahren hat Dr. Bube, Betriebsdirektor der Riebeck'schen Montanwerke A.-G., folgende Bedenken geäußert (Privatmitteilung):

1. Die Paraffinausbeute hängt sehr von der schnelleren oder langsameren Erhitzung, von der Form der Kammern und entsprechender Mechanik der Wärmezuführung ab.
2. Man kann aus einer Paraffinmasse unter Umständen viel transparentes Weichparaffin, aber nur wenig Hartparaffin herauschwitzen.
3. Man erhält schließlich eine sehr willkürlich durch den Faktor 60—65% variierte Paraffingesamtsumme.
4. Läßt man z. B. Fraktion I im Betrieb bereits bei weniger als + 33° abbrechen, so sieht man das zwischen dieser niedrigeren Temperatur und + 33° noch ablaufende Paraffin noch als gewinnbar an.
5. Dürfte die Methode für weichparaffinarmes rumänisches Paraffin anders als für Braunkohlenteerschwelparaffin und Braunkohlengeneratorsteerparaffin anzuwenden sein.

### Schwefelgehalt.

Paraffin, das aus schwefelhaltigem Erdöl stammt, oder zu dessen Herstellung schwefelhaltige Blutlaugensalzrückstände als Bleichpulver verwendet wurden, kann infolge seines Schwefelgehalts beim Abtropfen silberne Leuchter schwärzen. Wird eine in das geschmolzene, auf etwa 170° erhitzte Paraffin getauchte blanke Silbermünze oder blankes Kupferblech geschwärzt, so ist das Paraffin schwefelhaltig.

Quantitative Bestimmung des Schwefels siehe S. 359.

## L. Vaseline, Vaselineöl, Paraffinöl und Paraffinum liquidum.

(Literatur: C. Engler und M. Böhm, Dingl. polyt. Journ. 262, 468; 1886; M. Böhm, Dissertation, Karlsruhe 1887.)

### Begriffsfeststellung und Gewinnung von Vaseline.

Vaseline ist ein salbenartiges, farbloses oder hell bräunlichgelbes Produkt der Erdölverarbeitung, das zu kosmetischen und pharmazeutischen Zwecken, als Schmiermittel und Rostschutz verwendet wird.

Natürliches Vaseline wird aus besonderen Arten hellen pennsylvanischen Erdöls, sowie aus galizischen, russischen oder elsässischen Ölen durch Abtreiben der leichteren Anteile, meistens unter Einblasen erwärmter Luft bis zur salbenartigen Konsistenz des Rückstandes, gewonnen; letzterer wird mittels Knochenkohle, konz. Schwefelsäure oder Bleicherde gebleicht. In den Vereinigten Staaten wird Vaseline vielfach durch Abkühlen in Benzin gelöster Erdölrückstände unter 0° und Bleichen der unlöslichen vaselinartigen Teile hergestellt (Holde, Chem.-Ztg. 37, 87; 1913). Auch aus Rohöl wird dort das Vaseline durch Abkühlen und Bleichen des mit Dampf von Leuchtölen befreiten amorphen Bodensatzes gewonnen, der sich beim Abkühlen aus dem Rohöl ausscheidet. Die natürlichen Vaseline verschiedener Herkunft und verschiedener Bereitungsweise unterscheiden sich durch Schmelzpunkt und spez. Gewicht.

Künstliches Vaseline ist ein Gemisch von Paraffinöl (Paraffinum liquidum) mit Ceresin oder Hartparaffin, z. B. im Verhältnis 4 : 1. Das Deutsche Arzneibuch, 5. Ausgabe, Berlin 1910, bezeichnet als Vaseline ein aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnenes Mineralfett; weißes Vaseline ist gebleicht oder aus Ceresin und Paraffin mit wasserhellem Paraffinöl hergestellt, während gelbe Vaseline das natürliche Produkt darstellt, bzw. als Kunstprodukt aus Ceresin und Paraffin mit gelbem Mineralöl gewonnen werden kann.

### Eigenschaften und Prüfung des Vaselins.

Das spez. Gewicht des Vaselins schwankt zwischen 0,825 und 0,885. Der Tropfpunkt nach Ubbelohde (S. 527) liegt meist zwischen 30 und 50°.

Die Prüfung erstreckt sich hauptsächlich auf Säuregehalt, Abwesenheit fremder Zusätze und auf Tropfpunkt. Das spez. Gewicht wird meistens bei 100° mit der Mohrschen Wage oder mit dem Sprengelschen Pyknometer (S. 333) bestimmt.

Prüfung des Vaselins nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich:  
 Weißes Vaselin: Weiße, höchstens grünlich durchscheinende Masse, unter dem Mikroskop weder körnig noch krystallinisch; schmilzt in der Wärme zu einer klaren, farblosen, blau fluoreszierenden, geruchlosen Flüssigkeit; unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Äther. Schm. 35 bis 40°.

20 Teile heißes Wasser mit 5 Teilen weißem Vaselin geschüttelt, müssen auf Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein farblos bleiben, dagegen auf weiteren Zusatz von 0,1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge gerötet werden (Prüfung auf freies Alkali und Säure).

Eine Mischung von 3 ccm wässriger NaOH und 20 ccm Wasser, die mit 5 Tropfen weißem Vaselin unter Umschütteln zum Sieden erhitzt worden ist, darf nach dem Erkalten beim Übersättigen mit Salzsäure keine Ausscheidung geben (verseifbare Fette und Harze).

Wird weißes Vaselin mit dem gleichen Raumteil Schwefelsäure in einer mit Schwefelsäure gereinigten Schale zusammengerieben, so darf sich das Gemisch innerhalb  $\frac{1}{2}$  h höchstens bräunen, aber nicht schwärzen (organische Verunreinigungen).

Gelbes Vaselin: Gelbe, durchscheinende Masse von gleichmäßiger, weicher Salbenkonsistenz; schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren, gelben, blau fluoreszierenden, geruchlosen Flüssigkeit; unter dem Mikroskop weder körnig noch krystallinisch; Löslichkeit, Schmelzpunkt und Prüfung auf Verunreinigungen wie bei weißem Vaselin.

### Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Vaselin.

1. Künstliches Vaselin geht beim Erwärmen plötzlich aus der breiigen Form in die flüssige Form über und hat vor der Verflüssigung bedeutend dickere, nach der Verflüssigung dünnere Konsistenz als Naturvaselin.

Tabelle 17.

Viscositäten von natürlichem und künstlichem Vaselin.

	Englergrad bei			
	45°	50°	80°	100°
Natürl. amerikan. Vaselin . . . . .	4,8	3,7	2,1	1,6
Künstliches Vaselin . . . . .	läuft nicht aus	läuft nicht aus	1,5	1,2

Das künstliche Vaselin lief auch bei 65° aus dem Englerapparat noch nicht aus, während es, ganz geschmolzen, bei 80 und 100° weit dünnflüssiger war als Naturvaselin.

2. Die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff (S. 490) ist bei natürlichem Vaselin größer als bei künstlichem. Prüfung nach Engler und Böhm: Je 11 bis 15 g säurefreies, natürliches und künstliches Vaselin und andere Vergleichsmaterialien werden unter Zusatz von 2 bis 3 ccm Wasser (zur Beförderung der Oxydation bzw. Säuerung) mit 53 bis 76 ccm O in zugeschmolzenen Röhren 24 h auf 110 bis 115° erhitzt.

Tabelle 18.

## Sauerstoffaufnahme von Vaseline und Schweineschmalz.

Material	Sauerstoffaufnahme von 100 g ccm	mg KOH zur Neutralisation von 100 g nach der Sauerstoff- aufnahme
Natürliches Vaseline . . .	35 bis 46,5	5,5 bis 10,5
Künstliches „ . . .	4,2 „ 4,7	0,7 „ 1,4
Schweineschmalz . . .	42 „ 50	31 „ 39

Die Säuerung des natürlichen Vaselins ist unter weniger starken Erhitzungsbedingungen bedeutend geringer.

### Zollamtliche Unterscheidung von Vaseline, Paraffinöl und ähnlichen Produkten der Mineralölindustrie.

1. Vaselineöl und 2. Paraffinöl sind im allgemeinen zwischen Leuchtöl und Schmieröl siedende Destillate aus Erdöl oder Braunkohlenteer, die entweder aus paraffinhaltigen Destillaten durch Abpressen des Paraffins als flüssiges Öl oder durch Destillation paraffinreicher Öle als salbenartige Massen erhalten worden sind. Als Vaselineöl gelten nur über 240° siedende Erzeugnisse der Erdölindustrie. Paraffinöl und Vaselineöl sind halb feste Zwischenprodukte oder ölige Endprodukte mit wasserheller, gelber, rotgelber oder dunkelbrauner Farbe, je nachdem sie von Paraffin in der Hauptsache befreit und chemisch gereinigt sind oder nicht. Bestimmte Grenzzahlen für  $E$ ,  $fp$  und  $d$  lassen sich aber nicht geben, da die Öle in ihren Eigenschaften ebenso sehr wechseln wie die Bezeichnungswiese. Die D. E. A.-G. z. B. bezeichnet die dünnflüssigen Ablauföle der Paraffinpressung stets als Vaselineöle, die spindelölartigen nur dann, wenn sie bei etwa +20° erstarren. Die erst bei 0° erstarrenden Ablauföle werden dort als Spindelöle bezeichnet.

Mitunter wird auch schweres Petroleum, z. B. Mineral-Colzaöl, als Vaselineöl bezeichnet, wenn es Paraffin enthält; es entflammt aber bei etwa 125°, enthält also nur schwere Petroleumfraktionen. Niedriger (z. B. bei 80°) entflammbare Öle kann man als leichtes Colzaöl bezeichnen.

Galizisches Vaselineöl:  $d = 0,882$  bis  $0,900$ ,  $E_{20} = 2,5$  bis  $8$ ,  $fp = 145$  bis  $190^\circ$ ; russisches Vaselineöl:  $d = 0,8606$ ,  $fp = 120$  bis  $140^\circ$  und nicht mehr als 10% unter 300° siedende Anteile (Engler - Höfer, 3, S. 772/73) Weißes russisches Vaselineöl hat nach Kissling (Das Erdöl, S. 149)  $d = 0,870$ ,  $ep$  unter  $-30^\circ$ ,  $fp = 160^\circ$  (o. T.),  $E_{25} = 4,5$ . Paraffinum liquidum oder „flüssiges Paraffin“, ein aus russischem Mineralöl gewonnenes, durch anhydridreiche Schwefelsäure und darauffolgende Filtration über Blutkohle oder Fullererde entfärbtes kältebeständiges Öl, hat  $d = 0,8815$  bis  $0,8825$  und  $E_{60} = 4,05$  bis  $4,15$ . Nach dem Deutschen Arzneibuch, 5. Aufl. 1910, ist Paraffinum liquidum klar, farblos, geruch- und geschmacklos, nicht fluoreszierend, hat  $d$  mindestens  $0,885$ , Kp. nicht  $< 350^\circ$  und ist absolut neutral. 3 ccm Öl mit 3 ccm konz. Schwefelsäure im gut (mit warmer konz. Schwefelsäure)

gereinigten Glas geschüttelt und 10 min im Wasserbad erhitzt, müssen ungefärbt bleiben, die Säure darf nur schwach gebräunt werden.

3. Konsistentes Schmieröl (Zylinderöl) ist ein hochsiedender Rückstand oder ein Destillat der Erdölverarbeitung von rotbrauner bis dunkler Farbe und dünnsalbigter Konsistenz.

4. Paraffinhaltiges, leicht erstarrendes Erdöl ist in der Regel braunschwarz gefärbt, riecht meist nach Benzin und ist infolge hohen Paraffingehaltes bei Zimmerwärme schwer fließend oder nicht fließend.

5. Vaselin, Vaselinealbe. Stets salbenartige Produkte der Erdölindustrie, deren Gewinnung S. 410 beschrieben ist.

6. Paraffinbutter, eine Art Rohparaffin, das meistens die Bezeichnung „Paraffinmasse“ trägt, krystallinisches Paraffin enthält und auf solches verarbeitet wird.

7. Paraffinschuppen. Aus Rohparaffin durch Auspressen oder Ausschleudern des Öles erhaltene schuppige Paraffinmasse<sup>1)</sup>.

8. Weichparaffin. Gereinigtes Paraffin, Schm.  $< 40^{\circ}$ ,  $d < 0,890$  bei  $20^{\circ}$ , verwendet zum Tränken von Zündhölzern<sup>2)</sup>.

### Anleitung

zur Unterscheidung paraffinhaltiger Mineralölerzeugnisse (ausgearbeitet von der Technischen Prüfungsstelle, Berlin-N, Luisenstr.).

Die bei Zimmerwärme tropfbar flüssigen Mineralöle sind auf ihren Flüssigkeitszustand bei  $+15^{\circ}$  in folgender Weise zu prüfen:

5 g der Probe werden in einem Probierröhrchen von 18 mm Weite mit eingesenktem Glasstabe im siedenden Wasserbade bis zur Klarflüssigkeit erhitzt und danach 2 h auf  $+15^{\circ}$  abgekühlt. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Probierröhrchen schnell umzukehren, um festzustellen, ob die Probe nach dem Herausziehen des Glasstabes fließt.

Von dem bei  $15^{\circ}$  nicht flüssigen Mineralölerzeugnis (in dem Abwesenheit von Harz, Fett u. dgl. vorher festgestellt ist) werden 1 bis 2 g bei  $15$  bis  $20^{\circ}$  dünn und gleichmäßig auf einen Teller von gebranntem, unglasiertem Ton (Porzellan) aufgestrichen. Hierzu ist eine Probe ohne vorheriges Aufschmelzen zu verwenden.

1. Verbleibt bei dieser Prüfung die Probe 2 h ohne sichtbare Veränderung auf dem Teller, so liegt ein „Naturvaselin“ (bzw. ein Gemisch von „Natur-“ und „Kunstvaselin“) oder ein „konsistentes Schmieröl“ vor.

2. Sind nach Verlauf dieser Zeit an Stelle der ursprünglichen Probe stark glänzende Krystallschuppen von Paraffin zu bemerken, so bestand die Ware aus „Paraffinöl“, „Vaselineöl“ oder „Paraffinbutter“.

<sup>1)</sup> Nach B u b e (Privatmitteilung) bezeichnen in Mitteldeutschland Rohparaffin und Paraffinschuppen dasselbe. Hier wären diese Stoffe also ein durch Abpressen oder Abschleudern aus gekühlter Paraffinmasse erhaltenes Gemisch von 80 bis 90% Paraffin mit 5 bis 20% Öl, bei Weichparaffinschuppen etwas mehr Öl enthaltend. Hydraulisch gepreßte Schuppen enthalten 5 bis höchstens 10% Öl, entöltes Rohparaffin aus dem Schwitzprozeß höchstens 3% Öl.

<sup>2)</sup> Nach B u b e ist mitteldeutsches Weichparaffin aus Braunkohlenteer Reinparaffin von Schm.  $40/42^{\circ}$ , evtl. auch tieferschmelzend, wobei Schm. anzugeben ist. Das spez. Gew.  $d < 0,890/20^{\circ}$  erscheint ihm etwas niedrig.

3. Ist die Probe eingetrocknet unter Hinterlassung einer gleichmäßigen, nicht krystallinischen, glanzlosen oder mattglänzenden Decke, so ist nach der unten zu Fall 3 gegebenen Vorschrift auf „Kunstvaselin“ („Paraffinsalbe“) der Tarifnummer 258 des Warenverzeichnisses zum Zolltarif von 1906 zu prüfen.

4. Verbleibt beim Aufstreichen auf unglasierten Ton eine braun gefärbte glanzlose Schicht (asphaltenhaltiges Paraffin), so ist die Gegenwart von Roherdöl anzunehmen. Es sind alsdann die zu Fall 4 vorgeschriebenen Prüfungen auszuführen.

Zu Fall 1. Unterscheidung von Naturvaselin bzw. Gemischen von Natur- und Kunstvaselin von konsistentem Schmieröl.

1 g der Probe wird in 10 ccm Äther, nötigenfalls unter schwachem Erwärmen am Rückflußkühler, gelöst, nach Abkühlen auf Zimmerwärme mit 20 ccm absolutem Alkohol versetzt und in einer Eis-Vielsalzmischung auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt. Hierauf läßt man die Proben sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmen. Schüttelt man nunmehr die Proben kräftig durch, so erhält man bei Vorliegen von Vaseline einen weißen, flockigen, paraffinartigen Niederschlag, der sich nicht zusammenballt. Bei Gegenwart von konsistentem Schmieröl ist der Niederschlag hellbraun, dickölig bis klumpig.

Bestehen hinsichtlich der Art der Ausscheidung Zweifel, so ist festzustellen, ob ein weiterer Teil der Probe in Alkohol von 62 Gew.-Proz. bei  $15^{\circ}$  schwimmt oder untersinkt. Dabei ist auf die Abwesenheit von Luftbläschen im Innern oder an der Oberfläche der Probe zu achten. Wenn die Probe untersinkt, so ist sie als Schmieröl der Tarifnummer 239 zuzuweisen; wenn sie schwimmt, hat eine Untersuchung durch einen Chemiker zu erfolgen.

Zu Fall 2. Untersuchung von Paraffinöl bzw. Vaselineöl und Paraffinbutter.

Erwies sich die Probe als krystallhaltig, so ist ihr Erstarrungspunkt nach der Halleschen Methode zu bestimmen.

Hierzu ist eine Durchschnittsprobe zu verwenden, in gelinder Wärme aufzuschmelzen, gut durchzumischen und mit Hilfe eines Glasstabes ein Tropfen zur Prüfung zu entnehmen. Die Temperatur des Wassers im Becherglas braucht in der Regel  $50^{\circ}$  nicht zu überschreiten. Es sind zwei Bestimmungen vorzunehmen, die auf weniger als  $1^{\circ}$  untereinander übereinstimmen müssen; der niedriger beobachtete Wert ist der Verzollung zugrunde zu legen. Liegt der Erstarrungspunkt über  $20^{\circ}$ , so ist die Ware als „Paraffinbutter“ der Tarifnummer 250, im entgegengesetzten Falle als „Paraffinöl“ oder „Vaselineöl“ der Tarifnummer 239 zuzuweisen.

Zu Fall 3. Nachweis von Kunstvaselin. 0,5 g des auf dem Tonteller hinterbliebenen Rückstandes werden in 5 ccm Schwefelkohlenstoff, nötigenfalls unter schwachem Erwärmen am Rückflußkühler, gelöst und mit 50 ccm Alkoholäther (1 : 1) bei  $25^{\circ}$  versetzt. Tritt ein flockiger Niederschlag ein, so ist Ceresin und damit Kunstvaselin zugegen (siehe auch Versuche mit Alkohol-Chloroform S. 442ff.).

Zu Fall 4. Nachweis von Roherdöl. Die Probe zeigt dunkle Farbe sowie roherdölartigen Geruch nach ungereinigtem Benzin und Petroleum. Diese beiden Bestandteile sind durch Destillation nachzuweisen.

Zur Prüfung auf Asphaltstoffe wird 1 ccm des Öles mit 40 ccm eines unter 50° siedenden Benzins versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach zweistündigem Stehen wird die Lösung abfiltriert. Bei Anwesenheit von Roherdöl hinterbleiben auf dem Filter schwarz gefärbte Massen, welche in frisch gefällttem Zustande in Benzol löslich sind.

Die obigen Prüfungen von Paraffinöl beziehen sich auf Erdölprodukte. Bezüglich der Paraffinöle aus Braunkohlenteer ist auf das entsprechende Kapitel (S. 310 ff.) zu verweisen. Die im Verkaufssyndikat für Paraffinöle vereinigten sächsisch-thüringischen Werke bezeichnen Hallenser Paraffinöl als Heizöl, Gasöl, Treiböl oder als dunkles Paraffinöl, von denen das letzte das schwerste ist.

### M. Teer- und pechartige Destillationsrückstände.

(Petroleumteer, Petrolasphalt, Petrolpech, Erdölpech), Nachweis von Teerprodukten, Unterscheidung von Naturasphalt.

Die dunklen Rückstände der Dampfdestillation von Erdöl werden zur Asphaltherstellung, Verarbeitung auf dunkle Schmieröle oder Wagenfette, Heißwalzenschmieröle, zum Imprägnieren von Dachpappen, zu Asphaltisierplatten, als Isoliermaterial in der Elektrizitätsindustrie, zur Herstellung von Asphaltlacken usw. verwendet; als Schmiermittel sind die Rückstände geeignet, sofern sie noch teerartig dickflüssig sind oder beim Erhitzen auf dem Wasserbad flüssig werden und bei der Krackdestillation noch erhebliche Mengen Schmierölanteile (über 50%) abgeben. In dünneren Schmierölen aufgelöst, dienen sie auch zur Herstellung brauchbarer Eisenbahnwagenachsenöle. Die Rückstände kommen unter der Bezeichnung „Erdölpech“, „Erdölasphalt“, „Gudron“ in den Handel, und zwar bezeichnet man als Gudron den weniger stark abgetriebenen Rückstand von zähflüssiger bis weichpechartiger Konsistenz, während Erdölpech entsprechend der weiter getriebenen Destillation weniger plastisches Bitumen enthält, spröde ist und muscheligen Bruch zeigt.

Zur Herbeiführung einer einheitlichen Terminologie empfiehlt es sich, den Namen „Asphalt“ für diejenigen Produkte vorzubehalten, die sich in der Natur vorgebildet finden und höchstens geringe Zusätze von Mineralölen u. dgl. (sog. Flußmittel) zwecks besserer technischer Verwendung enthalten. Die im allgemeinen als geringerwertig angesehenen Ersatzstoffe, die bei der Verarbeitung von Erdölen u. dgl. entstehen, sind als „Kunstasphalt“ oder noch besser, je nach ihrer Herkunft, als Peche, z. B. Erdölpech, Fettpech, Braunkohlen-, Steinkohlenteerpech, Urteerpech usw. zu bezeichnen. Unter „Bitumen“ im weiteren Sinne versteht man die in der Natur vorkommenden Stoffe, wie Naturasphalt, Erdöl, Erdwachs, Montanwachs, sowie die durch Verschwelen oder Vergasen aus Kohlen u. dgl. erhaltenen Teere, wie

Braunkohlen-, Steinkohlen-, Schieferteer, Holz-, Torf-, Fett-, Ölgasteer usw. Unter Bitumen im engeren Sinne versteht man Montanwachs sowie die in Lösungsmitteln löslichen Anteile des Naturasphalts und seiner Ersatzstoffe; die in Benzol oder Schwefelkohlenstoff unlöslichen kohlenstoffreichen, kokartigen Bestandteile von Steinkohlenteerpech, Ölgasteerpech u. dgl. rechnet man technisch nicht zum Bitumen.

Zerlegung der Asphalte in ihre Bestandteile nach Cl. Richardson: Durch 7stündiges Erhitzen auf  $180^{\circ}$  treibt man die flüchtigen Anteile, „Petrolene“, aus; Extraktion mit Petrolnaphtha von  $62^{\circ}$  Bé (spez. Gew. 0,7290) ergibt die „Malthene“; durch Ausziehen des Rückstandes mit Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmerwärme erhält man die „Asphaltene“, als letzte Anteile der Extraktion liefert Schwefelkohlenstoff bei Zimmerwärme die „Carbene“. Was in Lösungsmitteln nicht löslich ist, nennt Richardson „Nichtbitumen“.

### Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung dient zur Identitätsbestimmung und gibt einen Anhalt dafür, ob ein Destillationsrückstand durch weitgehende Abtreibung von Destillaten erhalten ist oder nicht. Sofern das spez. Gewicht unter 1 liegt, eignet sich zur Bestimmung am besten die S. 333 beschriebene Alkoholschwimmethode; auch die S. 332 und 334 beschriebenen Verfahren für kleine Substanzmengen sind brauchbar. Zur Prüfung, ob das spez. Gewicht eines Asphaltens oberhalb oder unterhalb 1 liegt, läßt man einen Tropfen des in größerer Menge gut durchgeschmolzenen, aber nicht überhitzten Asphalt in ein mit Wasser von  $+15^{\circ}$  gefülltes Becherglas fallen und beobachtet, ob der Tropfen zu Boden sinkt oder schwimmt. Luftbläschen müssen sorgfältig mit einer Gänsefeder entfernt werden.

### Schmelzpunkt.

Je höher der Schmelzpunkt liegt, um so weniger wird das Pech als Schmiermittel für Heißwalzenstraßen und zur Herstellung von geschmeidigeren Lacken oder als elastischer Bauasphalt geeignet sein; für heißere Gegenden werden höher schmelzende Asphalte zur Straßenpflasterung verlangt. Die Anforderungen an den Schmelzpunkt der Pecher wechseln je nach den besonderen Verwendungszwecken.

Schmelzpunktbestimmung nach Kraemer und Sarnow hat sich wegen leichter Handhabung und guter Übereinstimmung der Wiederholungsversuche bewährt (Beschreibung siehe S. 294).

Erdölpeche verschiedener Herkunft, welche sich bei Zimmerwärme noch mit dem Glasstab etwas bewegen ließen, hatten den Schm. 25 bis  $40^{\circ}$ , gänzlich starre Proben zeigten den Schm. über  $40^{\circ}$  bis zu  $80^{\circ}$ . Das Kraemer-Sarnow'sche Verfahren liefert zwar scharf begrenzte Zahlen, aber diese weichen von den nach anderen Verfahren erhaltenen oft sehr ab.

Das für die Tropfpunktbestimmung von Fetten, Vaseline und Ceresin eingeführte Verfahren von Ubbelohde (S. 527) hat sich nach Ver-

suchen von Loebell auch zur Bestimmung des Erweichungs- bzw. Fließpunktes von Pechen und Asphalten bewährt. Bei Anwendung des Ubbelohde'schen Verfahrens werden aber übereinstimmende Werte bei Wiederholungsversuchen nur dann erhalten, wenn der Durchmesser der unteren Öffnung des Tropfunktgläschens genau die vorgeschriebene Größe von 3 mm hat. Der Tropfpunkt liegt natürlich stets höher als der Schmelzpunkt nach Kraemer-Sarnow, weil im letzteren Falle das Schmelzen unter dem fast 35 mal größeren Überdruck des Quecksilbers erfolgt. Schmelzpunkt nach Kraemer-Sarnow und Fließbeginn nach Ubbelohde fallen nach Untersuchungen von Marcusson (Chem.-Ztg. 38, 822; 1914) mit dem Beginn des Schmelzens im Capillarrohr, der Tropfpunkt nach Ubbelohde mit dem Endpunkt des Schmel-

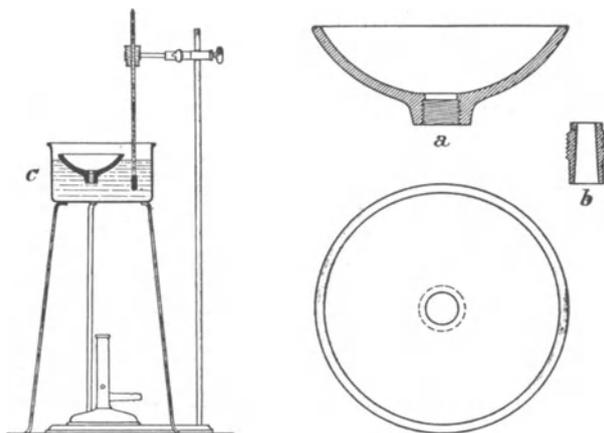


Fig. 38. Apparat zur Bestimmung des Fließpunktes.

zens im Capillarrohr zusammen. Da der Fließbeginn, das Heraustreten einer Kuppe aus dem Tropfunktgläschen, bei Pechen häufig schwierig zu beobachten ist, kann an dessen Stelle der Schmelzpunkt nach Kraemer-Sarnow treten. Nach Prettner (Asphalt- u. Teerind.-Ztg. 1910, 101) entspricht der Unterschied zwischen Schmelz- und Tropfpunkt den in dem Asphalt wirksamen Kohäsionskräften, was zur Beurteilung der Peche dienen kann.

In den Vereinigten Staaten ist noch folgende Methode der Fließpunktsbestimmung (Fließtest) offiziell für Asphalte vorgeschrieben (Hubbard and Reeve, Methods for the examination of bituminous road materials U. S. Department of Agriculture, Office of Public Roads, Bulletin Nr. 38, Washington 1911):

Der Apparat (Fig. 38) besteht aus einer Aluminiumschale *a* und einem konischen messingenen Mundstück *b*. Das Mundstück stellt man mit dem schmäleren Ende auf eine Messingplatte, die zuvor durch Abreiben mit einer verdünnten Quecksilberchlorid- oder -nitratlösung und dann mit Quecksilber amalgamiert wurde. Das erwärmte Bitumen wird unter Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen hineingegeben

und der Überschuß nach dem Abkühlen mit einem erwärmten Messer entfernt. Das Mundstück mit der Messingplatte wird dann mindestens 15 min lang in Eiswasser gekühlt. Nach Einschrauben des Mundstückes in die Aluminiumschale *a* setzt man diese auf das Wasserbad *c*, das zuvor auf die in Frage kommende Temperatur erhitzt wurde, und dessen Temperatur innerhalb eines halben Grades konstant gehalten wird. Wenn der Bitumenpfropfen weich wird, dringt das Wasser in die Schale und bringt sie zum Sinken. Die Zeit vom Einsetzen der Schale in das Bad bis zum Durchbruch des Wassers wird in Sekunden gemessen und bietet ein Maß für die Konsistenz des Materials.

Schwerflüssige Produkte prüft man bei 32°, halb feste bei 50° und harte bei 100°.

### Mechanische Prüfungen.

#### Härte.

1. Abrahams Konsistenzmesser (Fig. 39), zur Messung der Härte der Bitumina, in den Vereinigten Staaten viel gebraucht:

Man mißt die durch Spannung einer Feder *B* erzeugte Kraft, welche einen Stahlstab *C* von bestimmter Kopffläche in 1 min 1 cm tief in die zu prüfende, durch ein Wasserbad auf konstanter Temperatur gehaltene flüssige oder feste Asphaltmasse einzudrücken vermag.

Der Stab ist in drei auswechselbaren Kopfstärken vorhanden, er wird an der Feder *B* befestigt und durch Andrehen von *O* heruntergedrückt. Die Spannung der Feder, die in zwei Stärken (1 g für weiche, 1 kg für harte Substanzen) vorhanden ist, wird an der Teilung *E*, die Zeit an der Uhr *M* gemessen. Die Zusammendrückung der Feder erfolgt durch die Schraube *O* so schnell, daß bei 1 cm Eintauchtiefe der Zeiger *K* auf dem Kreise *L* in 1 min beim Teilstrich 60 anlangt. Die Teilung auf *L* ist dementsprechend eingerichtet.

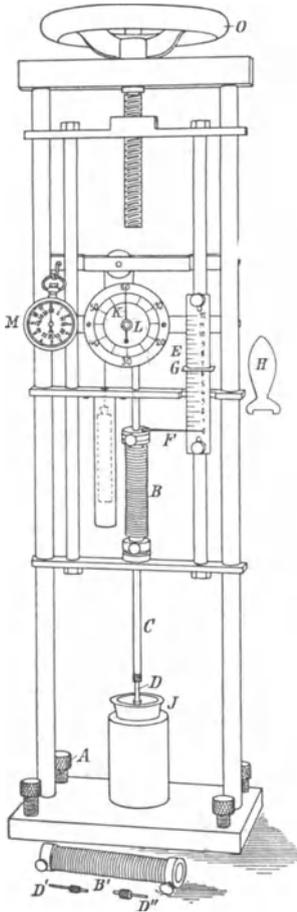


Fig. 39. Konsistenzmesser nach Abraham.

2. Weichheitsmesser (Penetrometer) nach Richardson (Gary, Mitteilungen 33, 210; 1915. Die Apparate sind in Deutschland von der Firma Gustav Heyde in Dresden-N. zu beziehen.) mißt (Fig. 40) die Eindringtiefe einer Nadel von bestimmtem Gewicht.

Auf der Bodenplatte *A* des Messingständers *B* befindet sich der verstellbare Objektträger *C*, auf welchen das in einer Blechdose von 10 mm Höhe und 50 mm Weite befindliche geschmolzene und dann

$\frac{1}{2}$  h bei  $25^\circ$  belassene Probematerial kommt. Der verschiebbare Eisenarm *H* trägt die in Grade eingeteilte Messingplatte *I*, deren Zeiger *K* bei Auf- und Abwärtsbewegung der Zahnstange *L* gedreht wird. Das untere Ende der Zahnstange stößt bei Abwärtsbewegung auf den Kopf des Nadelhalters *E*, der in dem unteren Teil des Eisengestells gleitet; der Nadelhalter trägt das Belastungsgewicht *N* über der durch Schraube *M* befestigten, konisch zugespitzten Nadel *F* von 1 mm Durchmesser und wird durch den federnden Druckknopf *G* festgehalten. Nadelhalter + Nadel + Belastungsgewicht wiegen zusammen 100 g.

Man stellt die Nadelspitze mit Hilfe des Spiegels *D* auf die Bitumenoberfläche ein, bewegt die Zahnstange abwärts bis zum Aufstoßen auf *E* und läßt durch 5 min langes Lüften von *G* die mit 100 g beschwerte Nadel auf das Material einwirken. Man liest die Stellung des Zeigers *K* auf der Platte *I* ab, führt die Zahnstange abwärts bis zum Aufstoßen auf *E* und liest erneut die Stellung von *K* ab. Die Differenz beider Ablesungen ergibt den Weichheitsgrad.  $1^\circ = 0,1$  mm Einsenkung der Nadelspitze.

3. Dowsche Penetrationsmaschine (Fig. 41), in den Vereinigten Staaten offiziell eingeführt (Hubbard und Reeve, l. c.) beruht auf demselben Prinzip wie der Weichheitsmesser von Richardson:

Die Nadel *a* (Standard Nr. 2 Cambricnadel) ist in einen Messingstab eingefügt, der von einem Aluminiumstab *b* durch eine Schraube gehalten wird. Ein Rahmen gibt dem Aluminiumstab eine solche Lage, daß die Nadel ohne besondere Unterstützung nur senkrecht in das Pech eindringen kann. Rahmen, Stab und Nadel wiegen zusammen 50 g, mit dem Gewicht *c* zusammen 100 g. Eine Weißblechbüchse *k* von 30 mm Höhe und 50 bzw. bei kleinerer Substanzmenge 23 mm Durchmesser mit dem zu prüfenden Bitumen ruht

in einem Glasschälchen *a* mit Wasser auf dem Tischchen *d*; eine Klammer *e* hält den Aluminiumstab vor und nach der Prüfung fest und kann durch Drücken auf den Knopf *f* geöffnet und geschlossen

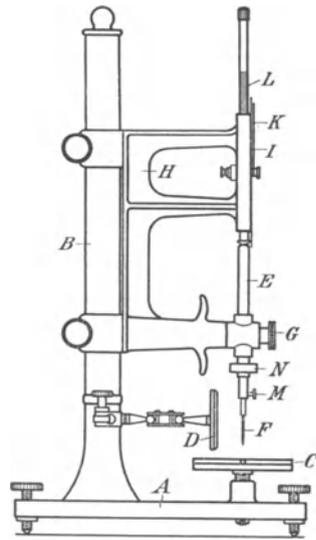


Fig. 40. Weichheitsmesser von Richardson.

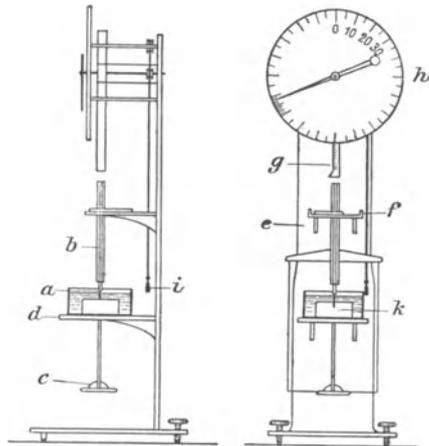


Fig. 41. Penetrometer von Dow.

werden. Die Tiefe der Eindringung der Nadel wird durch eine Stange mit Fuß *g* gemessen, welche durch ihre Bewegung einen Zeiger auf dem Zifferblatt *h* dreht. 1 Teilstrich entspricht 0,1 mm. Durch das Gegengewicht *i* kann die Stange auf- und niederbewegt werden.

Das erwärmte Bitumen wird in die Blechschale *k* gefüllt und nach dem Abkühlen wenigstens  $\frac{1}{2}$  h lang in Wasser von der Prüfungstemperatur gebracht; die Probe setzt man dann in die Glasschale *a* mit Wasser von derselben konstanten Temperatur (z. B.  $25^\circ$ ). Man läßt den Stab *b* so weit herab, daß die Nadelspitze die Oberfläche des Bitumens gerade berührt; hebt das Gegengewicht *i* langsam, bis der Fuß der Stange *g* auf dem oberen Ende des Stabes ruht, und liest die Skala ab. Dann wird genau 5 s lang die Klammer *e* geöffnet, die Stange bis zum oberen Ende des Stabes herabgelassen und die Skala wiederum abgelesen. 3 bis 5 Prüfungen sollen im Maximum nicht mehr als 0,3 mm voneinander abweichen. Wichtig ist, daß die Nadel vor jedem Wiederholungsversuch sorgfältig gereinigt wird. Die Prüfung kann auch bei anderen Temperaturen als  $25^\circ$  ausgeführt werden, z. B.  $0^\circ$ , bei härteren Produkten auch mit einer Belastung der Nadel von 200 g, bei weicheren mit 50 g.

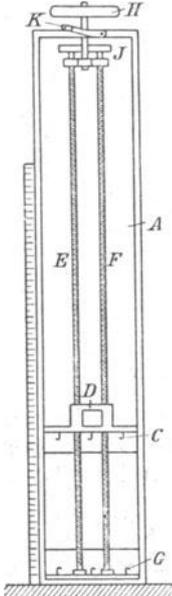


Fig. 42. Streckbarkeitsmesser (Duktilometer).

#### Streckbarkeit (Duktilität).

Paraffinreiche Erdölrückstände reißen beim Auseinanderziehen kurz ab, während Naturasphalte und paraffinarme Erdölrückstände eine größere Streckbarkeit zeigen.

Duktilometer der Barber Asphalt Paving Co. in Maurer (U. S. A.): Das Bassin (Fig. 42) *A* wird mit Wasser von  $25^\circ$  gefüllt und ständig auf der gleichen Temperatur erhalten. Das in die zerlegbaren Messingformen *BB* (Fig. 43) gegossene Bitumen wird vorsichtig eingebracht und die an der Form befindlichen Ösen in die dazu bestimmten Haken *C* am Schlitten *D* und am feststehenden Querbrett *G* am vorderen Ende des Bassins eingehängt, so daß dann bei dem durch Drehung des Handrades *H* auf den Schraubenspindeln *EF* bewirkten Fortbewegen des Schlittens *D* eine langsame Dehnung des Prüfungsbriketts eintritt. Die Drehung des Handrades *H* muß ganz gleichmäßig erfolgen (in 5 s 4 Umdrehungen). Jede Umdrehung wird durch entsprechende Schläge des mit einem Antrieb *J* in Verbindung stehenden Klopffammers *K* markiert. Die Dehnung ist so lange fortzusetzen, bis die Bitumenprobe zerreißt. Die Entfernung zwischen den beiden Backen der Messingform gibt die gesuchte Duktilität in Zentimetern an. Der Versuch ist zur Erzielung genauer Resultate zweimal auszuführen. Die Untersuchungsbriketts werden in die Messingformen eingegossen, nachdem diese auf eine leicht eingefettete Glasplatte gelegt und durch Zusammenbinden am Auseinandergehen verhindert

sind. Die bei Vornahme des Versuches herausfallenden Seitenteile der Formen sind ebenfalls leicht einzufetten, um ein Ankleben derselben zu verhindern. Deformationen der Briketts sind sorgfältig zu vermeiden.

Der Mindestbetrag der Streckbarkeit bei 25° soll 10 cm sein; bei Trinidad- und Bermudezasphalt ist diese Konstante 60 cm, bei sorgfältig bereiteten Erdölpechen 25 cm, bei Grahamit und Texasölrückständen jedoch nur 7 cm. Am wenigsten streckbar sind geblasene Ölrückstände, sog. Mineralgummi (3 cm).

Nach M. Gary (l. c.) läuft bei natürlichen Asphalten und Petrolpechen 1. Streckbarkeit und Weichheit nicht miteinander parallel und 2. auch Stoffe mittlerer Weichheit können sehr große Streckbarkeit besitzen.

3. Von Naturasphalt und Petrolpech, die im ursprünglichen Zustand gleiche Weichheit hatten und nicht streckbar waren, brauchte das Petrolpech die dreifache Menge Ölzusatz als der Naturasphalt, damit beide den gleichen Weichheitsgrad 50 und die annähernd gleiche Streckbarkeit erhielten.

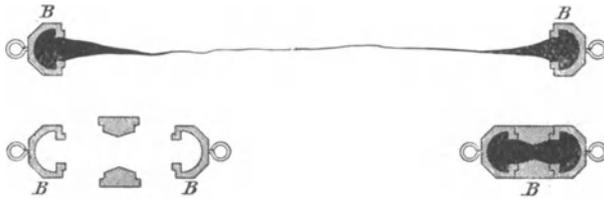


Fig. 43. Bitumenbrikett zur Streckbarkeitsprüfung.

4. Ein anderes Petrolpech, das im ursprünglichen Zustand ebenso weich war wie ein anderer Naturasphalt, wurde durch geringen Ölzusatz weicher und streckbarer als der Naturasphalt bei größerem Ölzusatz. Weichheit und Streckbarkeit werden also durch Ölzusätze ganz verschieden beeinflusst.

5. Durch die Mischung der ursprünglichen Asphalte und Peche mit einem möglichst dünnflüssigen Öl treten die Eignungen der Asphalte und Peche als Baustoff hervor. Das schwere deutsche Paraffinöl (spez. Gewicht 0,920 bei 15°) aus Braunkohlenteeröl hat sich als Zumischung geeignet erwiesen.

## Chemische Prüfungen.

### Mechanische Beimengungen.

Die durch Destillation gewonnenen Petrolpeche enthalten häufig Salze, welche als Rückstände der in den Erdölen stets vorhandenen Salzsole hinterbleiben; daneben findet sich bei nicht genügend abgelagerten Ölen auch feiner Sand (Bohrschlamm). Bei nicht vorsichtig geleiteter Destillation können auch geringe Koksmengen im Erdölpech vorkommen.

2 g Pech werden in der etwa 50fachen Menge heißen Benzols am Rückflußkühler gelöst und durch ein gewogenes Filter gegossen. Der Rückstand wird so lange mit heißem Benzol nachgewaschen, bis das

Filtrat farblos abläuft. Die nach wiederholtem Trocknen bei  $105^{\circ}$  ermittelte Gewichtszunahme des Filters stellt den Gehalt an mechanischen Beimengungen dar.

Über die Natur des Rückstands, ob nur Salz oder auch Sand vorliegt, gibt die Behandlung mit Wasser weiteren Aufschluß.

#### Paraffingehalt.

Nach F. Schwarz werden zunächst die färbenden und harzigen Stoffe, welche die Reinabscheidung des Paraffins stören, ähnlich wie bei der Raffination des Rohozokerits (siehe S. 441) entfernt:

10 g Pech werden in einem Hartglase im Ölbade mit 4 ccm konz. Schwefelsäure unter Umrühren auf  $180^{\circ}$  bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure erhitzt. Nach Zusatz von 40 g Knochenkohle und Pulverisieren des Gemisches wird im Graefeschen Extraktionsapparat mit bis  $50^{\circ}$  siedendem Benzin ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Benzins erhält man hellfarbige Rückstände, in denen der Paraffingehalt nach S. 352 oder 354 bestimmt wird. Der Gehalt an Paraffin ist auf ursprüngliches Pech bezogen anzugeben.

#### Nachweis fremder Teere, Pecher, Asphalte und Harze in Erdölpechen.

1 Erkennung von sog. Fettpechen. Destillationsrückstände der Kerzenfettsäuren, des Wollfettes, des Palmöls usw. (Stearinpech, Wollfettpech usw.) dienen wie Erdölpech zur Gewinnung von Heißwalzenschmierer, Kabelisolierstoffen, Dachpappenimprägnierungen usw. Die weicheren, nicht zu weit abdestillierten Fettpeche enthalten noch beträchtliche Mengen Fettsäuren und Ester, während Erdölpeche höchstens minimale Mengen Naphthensäuren oder Asphaltogensäuren enthalten. Im übrigen finden sich in ihnen die bei der Destillation der Fettstoffe sich immer bildenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffe neben asphaltartigen, sauerstoffhaltigen Körpern in angereicherter Menge.

α) Qualitativ gibt sich Fettpech durch das Auftreten eines fettartigen Geruchs beim Erhitzen der Probe im Wasserbad zu erkennen; wird die Probe über freier Flamme im Reagensglas für sich oder besser mit gepulvertem Kaliumbisulfat erhitzt, so ist der unangenehme Geruch des Akroleins wahrnehmbar. Zur Kennzeichnung des letzteren leitet man die Dämpfe in ammoniakalische Silberlösung, die durch Akrolein reduziert wird. Genaue Erkennung erfolgt gemäß nachstehenden Prüfungsverfahren.

β) Durch die Destillationsprobe: Bei trockener Destillation in der Retorte geben Fettpeche Destillate mit merklichem Fettsäuregehalt, Erdöl- und Braunkohlenteerpeche dagegen fast säurefreie Destillate (siehe Tab. 19).

Auch die Crackdestillate einzelner Naturasphalte weisen recht erhebliche Säuremengen auf, die sich aber durch harzartig spröde Konsistenz und geringe Löslichkeit in Petroläther von den aus Fettpechen abdestillierten Säuren unterscheiden.

Tabelle 19.

## Säurezahl der Krackdestillate verschiedener Peche.

	Fraktion I (etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamt- destillats)	Fraktion II (etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamt- destillats)	Fraktion III (etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamt- destillats)
Hartes Wollpech . . . . .	5,2	1,1	0,08
Gemisch harter Fettpeche . . . . .	5,3	0,95	0,6
Hartes Erdölpech . . . . .	0,4	0,4	0,3
Braunkohlenteerpech . . . . .	0,1	0,2	0,4
Braunkohlenteerpech II . . . . .	0,2	0,6	0,6

Die spez. Gewichte der über freier Flamme abgetriebenen Destillate der Fettpeche liegen wie bei den in gleicher Weise erhaltenen Destillaten von Erdöl- und Braunkohlenteerpechen erheblich unter 1; im Gegensatz hierzu haben Destillate aus Steinkohlenteerpechen spez. Gewicht  $> 1,0$  und aromatischen Charakter, sie sind in Alkohol leicht, bzw. bei schwacher Erwärmung völlig löslich und mit konz. Schwefelsäure sulfurierbar.

Gelegentlich wurde zwecks zollfreier Einfuhr das spez. Gewicht von Erdölpechen durch Zusatz von Harzen auf über 1,0 gebracht. Peche mit hohen spez. Gewichten sind deshalb mit 70 proz. Alkohol auszukochen, die alkoholischen Auszüge einzudampfen; mit dem Rückstand wird die Morawskische Reaktion angestellt: Man löst den Rückstand in der Kälte unter Verreiben mit einem Glasstab in 1 ccm Essigsäureanhydrid und setzt einen Tropfen Schwefelsäure (spez. Gew. 1,53) hinzu; bei Gegenwart von Kolophonium tritt Violettfärbung auf, die bald in ein unbestimmtes Braun umschlägt. Durch Zusatz von Kolophonium wird auch die Säurezahl stark vergrößert.

$\gamma$ ) Durch die Verseifungszahl: Fettpeche geben infolge ihres merklichen Gehaltes an Fettsäuren (Anhydriden und Lactonen) und Estern erheblich höhere Verseifungszahlen als Erdöl- und Braunkohlenteerdestillationsrückstände.

Bestimmung nach Marcusson (Zeitschr. f. angew. Chemie 24, 1297; 1911): 5 g benzollösliches Bitumen werden in 25 ccm schwefelfreiem Benzol am Rückflußkühler gelöst und dann mit 25 ccm alkoholischer n-Kalilauge 1 h lang verseift. Nach dem Erkalten titriert man nach Zusatz von etwa 200 ccm neutralisierten 96 proz. Alkohol und 3 ccm 3 proz. alkoholischer Lösung von Alkaliblauf 6b oder einiger Tropfen alkoholischer Thymolphthaleinlösung mit  $n/2$ -Salzsäure unter wiederholtem Erwärmen auf dem Wasserbade auf deutlich Blaugrün. Der Farbenumschlag ist an der an der Gefäßwandung beim Schütteln ablaufenden Flüssigkeit bzw. beim Abgießen eines kleinen Teiles der Lösung in ein Reagensglas scharf zu erkennen. Fettpeche geben Verseifungszahlen von 33 bis 106, Erdöl- und Braunkohlenteerpeche von 8 bis 21, Naturasphalte von 29 bis 37. Eine Verseifungszahl nahe bei 100 deutet auf reines Fettpech; liegt sie aber niedriger, so erfolgt der Nachweis von Erdölpech und Naturasphalt neben Fettpech nach Marcusson in folgender Weise:

δ) Nach Malencovič geben Erdölrückstände, sowie in noch stärkerem Maße, Naturasphalte im Gegensatz zu Fettpechen mit Quecksilberbromidlösung infolge ihres sulfidartig gebundenen Schwefels unlösliche Doppelverbindungen. Bei negativem Ausfall der Probe liegt mithin Fettpech vor.

10 g Pech werden in 25 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 30 ccm alkoholischer  $n/2$ -Kalilauge versetzt, kurz umgeschüttelt und schnell mit etwa 200 ccm 96proz. Alkohol verdünnt. Nach kurzem Stehen wird die alkoholische Lösung abgossen, der im Kolben verbleibende Rückstand noch mit wenig Alkohol nachgewaschen, unter Erwärmen auf dem Wasserbade und gleichzeitigem Ausaugen mit der Wasserstrahlpumpe möglichst vom Alkohol befreit und schließlich im Trockenschrank bei  $105^\circ$  getrocknet. Den Rückstand löst man unter Erwärmen am Rückflußkühler in Äther unter Zusatz von etwas gekörntem Chlorcalcium, läßt absetzen und filtriert nach dem Erkalten von den ungelösten Asphaltenen durch ein Faltenfilter in ein etwa 3,5 cm weites Reagensglas ab. Das Filtrat versetzt man mit 20 ccm Quecksilberbromidlösung (5 g  $HgBr_2$  in 250 ccm wasserfreiem Äther) und läßt über Nacht stehen. Der Bodensatz wird abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Merkliche Mengen Erdölpech oder Naturasphalt geben einen Niederschlag, der sich in heißem Benzol mit schwarzbrauner Farbe löst. Mit ausgefallenes Quecksilberbromür bleibt bei dieser Behandlung auf dem Filter ungelöst zurück.

ε) Kupfergehalt der Fettpeche: Solange man Fettsäuren, Wollfett u. dgl. nur in Kupferblasen destillierte, enthielten alle Fettpeche wenn auch nur in minimalen Mengen, Kupferseifen. Erdölpeche sind kupferfrei, da Erdöl nur in schmiedeeisernen oder gußeisernen Blasen destilliert wird.

ζ) Bei der Behandlung der Benzollösung des Pechs mit Benzin und konz. Schwefelsäure nach Marcusson - Eickmann (S. 431) geben Stearinpeche 3,3 bis 11,8%, Wollpeche 15,4 bis 40% ölige Anteile, also weniger als Erdölpeche (40 bis 60%).

η) Unterscheidung von Stearin- und Wollpech. Hat man bei der Untersuchung eines Pechs die für Fettpech angegebenen Merkmale gefunden, so ist noch zwischen Stearinpech und Wollfettpech zu unterscheiden. Beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge gibt nach Donath und Margosches (Chem. Ind. 1904, 224) Wollpech im Gegensatz zu Stearinpech einen in siedendem Alkohol und in heißem Wasser schwer löslichen Niederschlag, der beim Behandeln mit Salzsäure eine dunkle Fettsäure abspaltet. Mit Alkohol und Blutkohle gereinigt und umkrystallisiert wird sie schneeweiß und schmilzt bei  $80$  bis  $82,5^\circ$ .

10 g Pech werden mit 50 ccm alkoholischer  $n/2$ -Kalilauge  $1/2$  h am Rückflußkühler gekocht. Hat sich nach dem Erkalten oberhalb der unlöslichen Pechanteile eine krystallinische Ausscheidung gebildet, so ist Wollpech zugegen.

## 2. Nachweis von Holzteerprodukten.

Technologisches über Holzteer: Bei der trockenen Destillation von Holz erhält man zunächst Wasser und ferner leichter flüchtige organische Stoffe, weiterhin bei stärkerer Erhitzung durch Spaltung der Cellulose Essigsäure und durch Spaltung des Lignins Essigsäure, Methylalkohol und Aceton. Bei der Maximaltemperatur von etwa 400°, welche für die Teerbildung in Öfen und Retorten in Betracht kommt, entstehen nach Klason (E. Luon, Stahl u. Eisen 733, 771; 1907) neben Holzkohle  $C_{16}H_{10}O_2$ , Wasser, Teer, brauner, wässriger Holzessig und Holzgase ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ , Kohlenwasserstoffe). Letztere werden verheizt oder unmittelbar zum Motorbetrieb an Ort und Stelle benutzt.

Der Teer ist im Holzessig teils gelöst, teils suspendiert; je größer der Gehalt des Holzessigs an Essigsäure und Methylalkohol ist, um so mehr Holzteer wird sich im Holzessig lösen. Meist ist der Holzteer spezifisch schwerer als der Holzessig und setzt sich beim Stehen unterhalb desselben ab (Absetzteer).

Nadelhölzer, die reich an Harz (Abietinsäure) sind, liefern einen terpenreichen, spezifisch leichteren Teer, der auf dem Holzessig schwimmt.

Zum Unterschied von dem „Absetzteer“ nennt man die im Holzessig gelösten Teerprodukte, die beim Abdestillieren des Essigs als Blasenrückstand hinterbleiben, Rückstandsteer oder Blasenteer.

## Annähernde Zusammensetzung der Teerarten:

(M. Klar, Technologie der Holzverkohlung, S. 57.)

Laubholzteer		Nadelholzteer (Kienteer)	
Absetzteer		Blasenteer	Absetzteer
Essigsäure . . . .	2,0%	Essigsäure . . . .	8,0%
Holzgeist . . . . .	0,6 „	Wasser . . . . .	32,0 „
Wasser . . . . .	18,0 „	Hartpech und	
Leichtöle (0,97) . .	5,0 „	Gase . . . . .	60,0 „
Schweröle (1,043) .	10,0 „		<u>100,0%</u>
Holzteerpech . . .	62,0 „		
Gase usw. . . . .	2,4 „		
	<u>100,0%</u>		

„Absetzteer“ und „Blasenteer“ unterscheiden sich mehr im chemischen Charakter als im Aussehen. Letzterer ist durch Polymerisation und Kondensation von Aldehyden und Phenolen entstanden und ist ein wasserlösliches aldehydharzartiges Produkt, während der Absetzteer naturgemäß reicher an wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffen ist. Zwischen Blasenteer aus Laubholzessig und Nadelholzessig besteht kaum ein Unterschied.

Eigenschaften der Teere. Der Holzteer unterscheidet sich vom Steinkohlen- und Braunkohlenteer durch seinen geringen Gehalt an Ammoniakverbindungen, Naphthalin und Paraffin; er enthält dagegen Säuren der Ameisensäurereihe, aliphatische Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Nadelholzteer (schwedischer, finnländischer, russischer Teer, Kienteer). Seine charakteristischen Bestandteile sind neben Kienölterpenen (sog. russischem Terpentinöl) saure Bestandteile des Harzes (Abietinsäure), die bei der Destillation mit herübergerissen werden. Der wässrige Auszug des Teers ist gelblich und reagiert sauer. Er läßt sich zum Unterschied von Buchenholzteer mit Fetten, z. B. Schweineschmalz, zusammenschmelzen. Echter Nadelholzteer ist in dünner Schicht goldgelb bis orange gefärbt, hat harzartigklebrige Beschaffenheit und darf beim Trocknen möglichst nicht nachdunkeln. Guter Nadelholzteer soll auf Holzessig schwimmen, was durch den Gehalt an spezifisch leichtem Terpentinöl und leichtem Harzöl bedingt wird. Wenig Kienöl enthaltende Nadelholzteere sind spezifisch schwerer als Wasser. Nach Marcusson (Z. f. angew. Chem. 34, 201; 1921) enthält Kienteer 53,5% unverseifbare, nach Harzöl riechende Öle. Bei der Destillation des rohen Kienöls aus Kienteeröl gehen als leichteres Produkt noch die Essenzen „Kienöl“ (Terpentinölersatz) und später die schweren Kienteeröle über (siehe S. 503). Nadelholzteer dient zum Anstreichen der Schiffe, zum Teeren von Tauen, Seilen u. dgl. Früher wurde der Teer öfter bis auf Pech (Brauerpech, Schusterpech) destilliert; jetzt gewinnt man diese Produkte aus Kolophonium.

Buchenholzteer. Schwarzbraune, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser (etwa  $d_{15} = 1,08$ ), von scharfem, empyreumatischem, kreosotartigem Geruch. Der wässrige Auszug reagiert sauer (Essigsäure) und nimmt den Geruch des Teeres an. Im Gegensatz zum Nadelholzteer enthält der Buchenholzteer mehrwertige Phenole und deren Derivate (Guajacol- und Pyrogallolderivate), sowie nach Marcusson (s. oben) nur 18% unverseifbare, spezifisch aromatisch riechende Öle, die aus gesättigten, ungesättigten, vorwiegend zyklischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen bestehen. Laubholzblasenteer liefert bei der Destillation einen ziemlich essigsäurereichen Holzessig und ein sehr sprödes Pech, aber keine öligen Produkte.

Birkenteer (wird in Weißrußland, früheres Gouvernement Minsk gewonnen). Dünne, gelblichgrüne, nach Juchten riechende Flüssigkeit, spez. Gewicht (nach Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 1877, 213) 0,926 bis 0,945 bei 20°. In den Handel kommt der Birkenteer meistens mit Tannenteer verfälscht. Tannenteer löst sich zum Unterschied von Birkenteer vollständig in Spiritus (96 proz.), 96 proz. Essigsäure und in Anilin. Bei der Bereitung von Juchtenleder findet Birkenteer größere Verwendung. Er wird auch zur Liköraromatisierung benutzt.

Nachweis: Holzteer ist durch seinen charakteristischen Kreosotgeruch und seine fast völlige Löslichkeit in kaltem absoluten Alkohol, sowie in Eisessig kenntlich; Erdöl- oder Fettpech sind in Alkohol zum großen Teil unlöslich.

Der wässrige Auszug reagiert sauer (Essigsäure) und gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine anfangs grüne, später braungrüne Färbung. Die ersten Destillate bilden wässrige, sauer reagierende Flüssigkeiten. Die öligen Destillate riechen mehr oder weniger kreosotartig, sind in

Tabelle 20.

## Unterscheidung verschiedener Holzteere durch Löslichkeit.

Art des Teeres	Löslichkeit in					Charakteristische Reaktionen
	Essigsäure (95%)	Terpentinöl (franz.)	Chloroform	Äther (absol.)	Anilin	
Tannenteer	vollkommen löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	Petrolätherauszug des Teers färbt sich mit einer Kupferacetatlösung (1 : 1000) grünlich.
Buchenholzteer	dgl.	wenig löslich	z. T. unlöslich	z. T. unlöslich	—	Petrolätherauszug des Teers gibt mit einer Kupferacetatlösung (1 : 1000) keine Färbung.
Wachholderteer	unvollkommen löslich	löslich	—	—	löslich	Das Teerwasser (1 : 20) gibt mit Eisenchloridlösung (1 : 1000) eine rote Färbung.
Birken-teer	dgl.	löslich	—	—	z. T. unlöslich	Das Teerwasser (1 : 20) gibt mit Eisenchloridlösung (1 : 1000) eine grünliche Färbung.
Espenteer	dgl.	z. T. unlöslich	z. T. unlöslich	z. T. unlöslich	—	

Alkohol leicht löslich und werden durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in wasserlösliche Verbindungen übergeführt.

Holzteepech unterscheidet sich nach Donath und Margosches (Chem. Ind. 1904, 224) durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Tetrachlorkohlenstoff von allen übrigen Pechen. Wie Kienteerpech hat es spez. Gewicht  $> 1,0$ , große Mengen von Harzsäuren, die öligen Anteile der Destillate sind in Benzin, wie diejenigen von Holzteer, z. T. unlöslich. Holzteepech gibt wie Braunkohlenteerpech die Graefesche Diazprobe (siehe S. 429).

Kienteer (Nadelholzteer) hat hohe Säurezahl infolge hohen Gehaltes (15 bis 25%) an organischen Säuren; die Destillate bis  $200^{\circ}$  sind zum Teil wässrig und sauer reagierend und riechen ebenso wie die bis  $300^{\circ}$  siedenden Destillate nach Holzteer. Diese haben in den öligen Anteilen  $d > 1,0$ , lösen sich nicht ganz in Normalbenzin auf, färben wie Harzöl Schwefelsäure (spez. Gew. 1,62) rot und geben infolge ihres Harzgehaltes scharf die Morawski'sche Reaktion (S. 423). Die über  $300^{\circ}$  siedenden Destillate haben ebenfalls  $d > 1,0$ , lösen sich im gleichen Volumen Normalbenzin fast ganz auf; bei stärkerer Verdünnung wird die Löslichkeit geringer.

Kienteerpech verhält sich ähnlich wie Kienteer; es hat hohen Gehalt an Harzsäuren. Von den zwischen  $200$  und  $300^{\circ}$  siedenden, teils wässrigsauren, teils öligen Destillaten sind letztere im gleichen Volumen Normalbenzin zu 90%, im vierfachen Volumen Normalbenzin nur zu 80% löslich, die höher siedenden Destillate sind im gleichen Volumen Normalbenzin fast ganz, im vierfachen Volumen weniger löslich.

3. Nachweis von Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech (vgl. auch das Kapitel „Steinkohlenteer“ S. 295), von denen ersterer sich schon durch den bekannten Kreosotgeruch verrät, enthalten erhebliche Mengen in Benzol unlöslicher Stoffe; alle übrigen nicht bis zur Verkokung destillierten Pech sind in Benzol ganz oder bis auf geringfügige Mengen löslich. Der Schwefelgehalt der Steinkohlenpeche beträgt in der Regel 0,6 bis 0,8%.

Infolge seines Gehaltes an höheren Phenolen gibt Steinkohlenteer die Graefesche Reaktion mit Diazobenzolchlorid (S. 429).

An Alkohol geben Holzteer- und Steinkohlenteerpech beträchtliche Mengen löslicher Teile vom  $d > 1$  ab; die Destillate des Steinkohlenteers sind in Alkohol leicht löslich und werden beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in wasserlösliche Verbindungen (Sulfosäuren) übergeführt. Die über  $200^\circ$  siedenden Anteile haben  $d > 1$ , während die Destillate von Erdöl-, Braunkohlenteer- und Fettpechen sämtlich  $d < 1$  haben, in Alkohol schwer löslich und durch konz. Schwefelsäure zum erheblichen Teil nicht sulfurierbar sind.

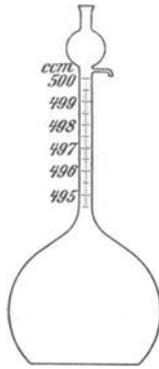


Fig. 44.

Meßkolben nach Holde zur Absehung unsulfurierter Öle.

Zur Bestimmung der Sulfurierbarkeit von Destillaten (flüssigen, halbflüssigen oder breiigen) der Pech erwärmt man einige Gramm in einem dickwandigen Reagensglase unter sehr häufigem Umrühren mit einem Glasstab 1 h lang mit der fünffachen Menge konz. Schwefelsäure im siedenden Wasserbad und gießt das Gemisch hierauf in etwa 500 ccm Wasser. Zur Bestimmung der unsulfurierten Bestandteile bringt man nunmehr die gesamte Flüssigkeit in einen 500 ccm fassenden Kolben mit langem in  $\frac{1}{10}$  ccm geteiltem Hals (Fig. 44). Beim Erwärmen des Kolbens mit warmem Wasser sammeln sich die öligen unsulfurierten Anteile in dem langen Halse an und werden nach Ablesen der Menge durch Nachfüllen von Wasser zur Untersuchung durch ein seitlich angebrachtes Rohr abgezogen.

In Mischung mit anderen Pechen sind Steinkohlenteer bzw. -pech durch vorgenannte Eigenschaften, sicher ferner durch die nachstehend beschriebene Anthrachinonprobe nachzuweisen, sofern es sich nicht um Urteer handelt (s. S. 429).

Ein Teil des über  $300^\circ$  siedenden Destillats, evtl. die schon erstarrten Anteile desselben (diese sind durch Behandeln mit wenig absolutem Alkohol leicht von den flüssigen zu trennen) werden nach Luck (Zeitschrift f. analyt. Chemie 16, 61; 1877) oxydiert, das gewonnene Anthrachinon wird als solches durch die Liebermannsche Reaktion, intensive Rotfärbung beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge (Ann. Chem. Pharm. 212, 65; 1882) gekennzeichnet. Nach dem Filtrieren tritt allmähliche Entfärbung an der Luft ein. Oxydation zu Anthrachinon nach Luck: Man löst 1 g der zu oxydierenden Substanz in 45 ccm Eisessig, versetzt die siedende Lösung im Laufe von 2 h tropfenweise

mit einer Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser, kocht noch 2 h, läßt erkalten, versetzt mit 400 ccm kaltem Wasser und saugt das ausfallende Anthrachinon ab.

Bei geringem Gehalt an Steinkohlenpech werden entsprechend mehr Ausgangsmaterial und Oxydationsmittel verwendet.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Steinkohlenteerpeche (Gasteer-, Zechenteer- und Hochofenteerpech) voneinander dient die Bestimmung der benzolunlöslichen Anteile und des Gehalts an Aschenbestandteilen. Gasteerpech (mit Ausnahme des Vertikalofenteerpechs, das sich dem Koksofenteerpech ähnlich verhält) enthält selten unter 25 bis 30% fixe Kohle, Koksofenteerpech in der Regel 5 bis 7, selten über 10 bis 12%. Gas- und Koksofenteerpech hinterlassen fast nie über 0,1% (bis 0,5%) Asche, Hochofenteerpech dagegen meistens ziemlich hohe Prozentsätze (mindestens 6,8 bis 11,1%).

Zur Unterscheidung von Steinkohlenteer und Steinkohlenurteer gibt F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, 337; 1919) folgende Merkmale an: Gewöhnlicher Steinkohlenteer (Gasanstaltsteer, Koksofenteer) enthält Naphthalin, bei der Destillation nachweisbar, Urteer ist naphthalinfrei. Werden 200 ccm Teer mit 300 ccm Petroläther (Kp. 30 bis 65°) geschüttelt, vom Unlöslichen abgegossen, durch zweimaliges Ausschütteln mit 200 ccm 20proz. Natronlauge entphenolt, mit Wasser gewaschen und vom Petroläther durch Erwärmen im Wasserbad befreit, so hat das Destillat von 200 bis 300° bei Urteer spez. Gewicht bei 20° < 0,95, bei gewöhnlichem Teer nahe bei 1 oder darüber. Der über 300° siedende Rückstand ist bei Urteeren infolge Paraffinabscheidung salbenartig erstarrt, in Petroläther und in Äthyläther völlig löslich, spez. Gewicht bei 50° < 1; bei Gas- und Koksofenteeren ist der Rückstand in kaltem Petroläther oder Äthyläther nicht mehr völlig löslich; spez. Gewicht bei 50° > 1.

4. Braunkohlenteerpech, im Gegensatz zu Steinkohlenteerpech fast frei von benzolunlöslichen kohligen Stoffen, gibt ebenso wie dieses infolge seines Gehaltes an phenolartigen Körpern die Graefesche Diazobenzolreaktion (Chem.-Ztg. **30**, 298; 1906).

2 g Bitumen werden 5 min mit 20 ccm wässriger  $n/1$ -Natronlauge gekocht, nach dem Erkalten wird die Masse filtriert. Sehr dunkel gefärbtes Filtrat wird durch Schütteln mit fein pulverisiertem Kochsalz aufgehellt. Das Filtrat wird unter Eiskühlung mit einigen Tropfen frisch aus Anilin, Salzsäure und Natriumnitrit unter Kühlung hergestellter Diazobenzolchloridlösung versetzt. Bei Gegenwart von Braunkohlen- (und Steinkohlen-)teerpech tritt Rotfärbung, unter Umständen Abscheidung eines roten Niederschlages ein. Naturasphalt, Erdölpeche und Fettpeche geben hierbei keine Rotfärbung, sondern nur Gelb- oder Orangefärbung.

Loebell hat den Nachweis von Braunkohlen- und Steinkohlenteerpech neben Natur- und Erdöl-asphalt wie folgt verbessert: Einige Gramm der erforderlichenfalls unter Zusatz von Seesand gepulverten Substanz werden kalt mit Aceton ausgezogen. Der Acetonauszug ist bei Braunkohlenteer- und Steinkohlenteerpech rotbraun bis tiefbraun, bei

Erdöl- und Naturasphalt farblos oder zitronengelb. Der von Aceton durch Abdampfen befreite und mit wässriger  $n/2$ -Lauge behandelte Extrakt gibt mit Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Braunkohlenteer- oder Steinkohlenteerpech deutlich rote Färbungen oder Niederschläge, bei Naturasphalt fast farblose Lösung.

Ein positiver Ausfall der Diazoprobe deutet nach Marcusson (Chem. Umsch. 18, 47; 1911) nicht ohne weiteres auf Verfälschung mit Braunkohlenteerpech. Um Naturasphalt geschmeidig zu machen, setzt man häufig Braunkohlenteeröle, sog. Paraffinöle (S. 310) zu, die gleichfalls die Graefesche Reaktion geben. Um in einem derartigen Fall zu unterscheiden, ob ein Zusatz von Braunkohlenteeröl oder eine Verfälschung mit Braunkohlenteerpech vorliegt, führt man die Diazoprobe mit den nach Marcusson - Eickmann (S. 431) erhaltenen, in Petroläther unlöslichen Asphaltene aus. Geben diese auch positiven Ausfall der Reaktion, so war Braunkohlenteerpech zugegen.

Die aus der Benzollösung des Peches mit Petroläther ausgefällten und ausgewaschenen Asphaltene kocht man  $1/4$  h lang mit alkoholischer  $n/2$ -Kalilauge am Rückflußkühler, filtriert nach dem Erkalten, verdampft aus dem Filtrat den Alkohol und nimmt mit Wasser auf. Die meistens sehr dunkel gefärbte Lösung hellt man durch Schütteln mit pulverisiertem Kochsalz auf und prüft dann in der üblichen Weise mit Diazobenzolchlorid.

Im Asphaltmastix, der durch Erhitzen von bituminösem Kalkstein mit Naturasphalt oder dessen Surrogaten hergestellt wird, kann bei Verwendung von Braunkohlen- oder Steinkohlenteerpech eine Bindung der Phenole durch den Kalk stattfinden, wodurch schwerlösliches Calciumphenolat entsteht. Beim Ausziehen des Mastix mit Benzol oder Chloroform werden dann nur sehr wenig freie Phenole im Auszug vorhanden sein, weshalb die Graefesche Reaktion trotz Gegenwart von Teerpech ausbleiben kann. Bei gleichzeitiger Behandlung des Mastix mit einem organischen Lösungsmittel und Salzsäure (z. B. mit Äther-Salzsäure nach Prettner, S. 434) werden die Phenolate zersetzt, und es tritt nunmehr in dem so ausgezogenen Bitumen die Diazoprobe bei Gegenwart von Braunkohlenteerpech mit aller Schärfe ein.

#### 5. Nachweis von Naturasphalt neben Erdölpech:

$\alpha$ ) Säurezahl nach Marcusson: 10 g Bitumen werden in 25 ccm schwefelfreiem Benzol am Rückflußkühler gelöst, mit 100 ccm vorher neutralisiertem 96 proz. Alkohol zur Ausfällung der Asphaltstoffe versetzt und über Nacht klären gelassen. Die Benzol-Alkohollösung wird abgossen und der Rückstand mit 50 ccm Alkohol nachgewaschen; die vereinigten Lösungen werden bei Gegenwart von Alkaliblau mit  $n/10$ -Natronlauge auf rot titriert.

Naturasphalte haben Säurezahlen 2,8 bis 15,4, Erdölrückstände 0,1 bis 0,4.

$\beta$ ) Aschengehalt: Naturasphalte haben merklichen Aschengehalt, während Erdölrückstände fast aschefrei sind. Die Aschenbestimmung gibt keinen unbedingten Aufschluß über die Natur des Bitumens, da dem Erdölpech auch künstlich Aschenbestandteile zugesetzt sein können.

γ) Schwefelgehalt: Naturasphalte enthalten in der Regel 1,7 bis 10% Schwefel; viele aus schwefelfreiem oder schwefelarmem Erdöl erhaltene Petroleumpeche sind fast schwefelfrei oder enthalten nur geringe Mengen Schwefel (höchstens 1,4%). Eine Sonderstellung in dieser Beziehung nimmt der mexikanische Erdölrückstand ein, der nach Lohmann (Chem. Umsch. 18, 107; 1911) 2 bis 6% Schwefel enthält. Ebenso sollen aus stark schwefelhaltigem Erdöl von Californien und Trinidad gewonnene Erdölpeche oft schwefelreicher sein als Naturasphalte. Da Petroleumpech, Steinkohlenteerpech usw. durch Kochen mit Schwefel in zur Asphalt Herstellung geeignete Produkte übergeführt werden kann, so läßt in diesen Fällen der Schwefelgehalt noch weniger auf die Herkunft des Bitumens schließen; künstliche Schwefelung ist an der Schwefelwasserstoffentwicklung bei der Behandlung des Pechs mit Wasserdampf nachzuweisen.

Qualitative Unterscheidung von Naturasphalt und seinen Surrogaten nach Graefe (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 21; 1916) durch die beim Erhitzen auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung. Bei 5 min langem Erhitzen von 1 g Asphalt auf 200 bis 205° im Reagensglas, in welchem sich in 1 cm Entfernung über dem Material das untere Ende eines angefeuchteten Streifens Bleipapier befindet, tritt bei Naturasphalten deutliche Schwärzung des Bleipapiers ein, bei Erdölpechen und Asphaltiten bleibt die Reaktion aus; Holz- und Braunkohlenpech geben wieder positive Reaktion, jedoch sind diese Stoffe durch ihre sonstigen charakteristischen Eigenschaften von Naturasphalten zu unterscheiden.

δ) Verfahren von Marcusson und Eickmann (Chem.-Ztg. 32, 965; 1908).

20 g Bitumen werden in einem kleinen Kölbchen in 30 ccm Benzol unter Rückfluß gelöst und die Lösung unter Umschütteln in 400 ccm bis 80° siedenden Petroläther eingegossen; das Kölbchen wird mit 40 ccm Petroläther nachgespült. Nach einigem Stehen werden die ausgefallenen Asphaltene abgesaugt, mit Petroläther nachgewaschen und das Filtrat zur völligen Befreiung von Asphaltstoffen dreimal mit je 30 ccm konz. Schwefelsäure im Scheidetrichter geschüttelt. Die mit 50proz. alkoholischer n/1-Alkalilauge und einige Male mit Wasser gewaschene Petrolätherlösung wird eingedampft und je 5 min lang auf dem Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz erwärmt; wegen der leichten Flüchtigkeit der Mineralöle ist Überhitzen zu vermeiden. Menge und Konsistenz der öligen Anteile dienen als Kriterium, ob Naturasphalt oder Erdölrückstand zugegen ist. Zur Prüfung der Konsistenz ist das Öl in 15 mm weitem Reagensglas 10 min lang im Wasserbad zu erwärmen und dann 1 h ohne Bewegung bei 20° zu belassen; durch Neigen des Glases wird dann festgestellt, ob das Öl noch fließend ist oder nicht.

Naturasphalt liefert 1,4 bis 31% (auf aschefreies Bitumen bezogen) gelbbrauner bis brauner, bei 20° fließend öliger Anteile (Paraffingehalt höchstens 1%), beim Abkühlen der Alkoholätherlösung auf -20° fallen harzige, durchsichtige Stoffe aus. Erdölpech liefert 26 bis 58% öliger

Anteile, grün bis grünschwarz, bei 20° nicht fließend, dünn- bis dick-salbig, mit festen vaselineartigen Ausscheidungen; Paraffingehalt über 2%. Der Paraffingehalt wird im Destillat der aus kleinem Kölbchen über freier Flamme destillierten öligen Anteile nach Engler-Holde oder nach Schwarz (S. 352 und 354) bestimmt und bezogen auf ölige Anteile, nicht auf Destillat, angegeben. Asphaltite (für die Lackindustrie verwendete sog. Glanzpeche) haben unter 7% ölige Anteile (nur Manjak 17%), nahezu paraffinfrei; dagegen haben selbst glasartig spröde Erdölpeche stets über 20% Öl. Hochasphaltische Erdöle von Trinidad und Venezuela, die fast frei von Paraffin sind, geben auch nahezu paraffinfreie Rückstände, verhalten sich also in dieser Beziehung wie Naturasphalte. Umgekehrt kann harter Naturasphalt, der mit stark paraffinhaltigen flüssigen Erdölrückständen weicher gemacht wurde, sich bei der Bestimmung der petrolätherlöslichen Anteile wie Erdölpech verhalten (Graefe, Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 21; 1916).

Mehr als 34% ölige Anteile (bezogen auf aschefreies Bitumen) von salbenartiger Konsistenz bei 20° mit vaselineartigen Ausscheidungen machen Gegenwart von Erdölrückstand wahrscheinlich. In Zweifelsfällen entscheidet die Bestimmung des Paraffingehaltes der öligen Anteile; Paraffingehalt über 2% deutet auf Gegenwart von Erdölpech. So kann man noch 25% Erdölpech im Naturasphalt nachweisen. Paraffinöl, welches zum Geschmeidigmachen dem Naturasphalt häufig zugesetzt wird, beeinträchtigt nicht die Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt.

Ist durch Bestimmung der öligen Anteile die Gegenwart von Erdölpech in einem Asphalterzeugnis festgestellt, so prüft man auf gleichzeitige Anwesenheit von Naturasphalt nach Marcusson (Chem. Umsch. 18, 47; 1911): 30 g der Probe (bzw. bei aschehaltigem Material soviel, als 30 g Bitumen entspricht) werden aus kleiner Retorte destilliert und zwei Fraktionen von je 4 bis 5 cm aufgefangen. Die Destillate werden gewogen, in Benzol gelöst, einmal zur Entfernung von H<sub>2</sub>S mit destilliertem Wasser gewaschen und nach Zusatz von neutralem Alkohol mit alkoholischer n/10-Natronlauge bei Gegenwart von Alkaliblauf titriert. Das erste Destillat zeigt bei Gegenwart von Naturasphalt Säurezahl > 1, bei Erdölpech < 1, das zweite Destillat von Erdölpech ist säurefrei, bei Naturasphalt noch merklich säurehaltig. Dieses Verfahren ist nur bei Abwesenheit von Fettpechen anwendbar, deren Erkennung und Unterscheidung von Naturasphalt erfolgt nach S. 424.

6. Untersuchung von Asphaltklebemassen auf Naturasphalt, Erdölpech und Fichtenharz (Koloophonium). Asphaltklebemassen zur Herstellung von Isolierplatten für Bauzwecke enthalten häufig Naturasphalt und Steinkohlenteerdestillationsrückstände oder nur letztere in geschwefeltem Zustand und unter Beimengung von Koloophonium. Die Schwefelung soll das Material gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähiger machen, der Harzgehalt soll dem Produkt größere Klebekraft verleihen.

α) Bestimmung des Naturasphalts (oder Erdölpechs). Gute Asphaltklebemassen sollen etwa 25% Naturasphalt (Trinidadasphalt)

enthalten. Nach Marcusson (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 91; 1913) gelingt der Nachweis dadurch, daß man das Steinkohlenteerpech in wasserlösliche Verbindungen überführt. Aus 10 g der Probe wird unter Behandlung mit 75 ccm Äthersalzsäure nach Prettn er (siehe S. 434) das reine Bitumen<sup>1)</sup> gewonnen. 3 g des letzteren werden im dickwandigen Reagensglase mit 6 ccm konz. Schwefelsäure im siedenden Wasserbade unter häufigem Umrühren  $\frac{3}{4}$  h lang erhitzt. Nach Erkaltenlassen spült man das Reaktionsprodukt mit 200 ccm Wasser in einen Erlenmeyerkolben. Im Verlaufe von etwa 1 h setzt sich am Boden der Glases ein schwarzer, pulveriger, zum Teil bröckeliger Niederschlag ab, der auf 7 cm breiter Nutsche auf gewogenem gehärteten Filter abgesaugt wird.

Die Abtrennung des Niederschlages macht bisweilen Schwierigkeiten, da sich das Filter leicht verstopft. Die Flüssigkeit wird ohne Aufrühren des Niederschlages allmählich, so daß stets nur eine dünne Schicht das Filter bedeckt, auf die Nutsche gegossen, und zwar zunächst ohne Saugen. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird anfangs durch Dekantieren mit Wasser gewaschen und erst zum Schluß auf die Nutsche gebracht<sup>2)</sup>. Etwaige Klumpen werden mit dem Glasstab zerdrückt. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis das Waschwasser nicht mehr gegen Methylorange sauer reagiert. Dann wird das Filter bei 105° getrocknet und gewogen. Die Menge des so erhaltenen Produktes rechnet man auf das mit Äthersalzsäure zersetzte Ausgangsmaterial um und bringt noch die empirisch festgestellte Korrektur von +4% an. Auf diese Weise findet man den Gehalt einer Mischung an Naturasphaltbitumen; die zugesetzte Menge Naturasphalt hängt noch von der Menge der in ihm enthaltenen gewesenen mineralischen Stoffe ab und kann auch nicht aus der Aschenmenge einwandfrei ermittelt werden, da z. B. der Klebemasse absichtlich Mineralstoffe zugesetzt sein können.

$\beta$ ) Prüfung auf Kolophonium nach Holde und Meister (Chem. Ztg. 35, 793; 1911). 10 bis 20 g der Probe (bei Gegenwart von über 4% Harz genügen 2,5 bis 5 g Ausgangsmaterial) werden am Rückflußkühler mit 200 ccm Äther ausgekocht, die ungelösten Bestandteile abfiltriert und dreimal mit Äther nachgewaschen. Das Filtrat wird nun so oft (6 mal genügt in der Regel) mit je 30 ccm wässriger  $n/_{10}$ -Natronlauge durchgeschüttelt, bis die wässrige Schicht farblos erscheint. Die erhaltene Seifenlösung wird noch zweimal mit je 50 ccm Äther, die vereinigten ätherischen Auszüge noch einmal mit 30 ccm n-Lauge geschüttelt. Die alkalischen, Kolophoniumseife enthaltenden Auszüge zerlegt man mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Äther im Scheidetrichter. Nach erschöpfendem Ausäthern wird der ätherische, das Kolophonium als freie Abietinsäure enthaltende

1) Die quantitative Extraktion des Bitumens mit Benzol oder Chloroform ist nicht möglich, da die kohligen Stoffe des Steinkohlenteerpeches einen geringen Teil des Bitumens adsorbieren und nur schwierig an Lösungsmittel abgeben.

2) Wo eine Zentrifuge zur Verfügung steht, läßt sich diese mit Vorteil für die Trennung des Niederschlages vom Waschwasser verwenden.

Auszug unter Zusatz von konz. Glaubersalzlösung mineralsäurefrei gewaschen, dann nach dem Filtrieren auf 100 ccm eingedampft und mit 0,5 g trockner Knochenkohle etwa 10 min auf dem Wasserbad zur Aufhellung der rotbraunen Lösung gekocht. Nach Abfiltrieren und Auswaschen der Knochenkohle mit Äther verdampft man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad, trocknet den Rückstand 5 min bei 105° und wägt nach dem Erkalten. Zu dem gefundenen Gewicht werden 8% in Rücksicht auf die in n/10-Lauge nicht löslichen unverseifbaren Stoffe des Kolophoniums hinzugefügt. (Abweichungen der Befunde vom theoretischen Harzgehalt bei künstlichen Mischungen mit 1½ bis 14% Kolophonium maximal 0,7%.)

#### Die Untersuchung von Asphaltpulvern und Asphaltsteinen.

Als Surrogat für „Naturasphalt“ finden sich Petroleumpeche und andere Rückstände der Destillation bituminöser Stoffe auch mit ton- und magnesiahaltigem Kalkstein gemischt; Gegenwart von Magnesia im Stampfasphalt ist unerwünscht, da wegen der Wasserlöslichkeit leichter ein Zerfall der Masse eintritt.

1. Bestimmung des Bitumengehaltes: Nach Prettner (Chem. Ztg. 33, 917, 926; 1909) werden etwa 2 g des Stampfasphalbmehles mit 15 ccm Äthersalzsäure (hergestellt durch Sättigen von konz. Salzsäure mit Äther unter Wasserkühlung) in 3 bis 4 Portionen unter ständigem Rühren versetzt, bis der gesamte kohlen-saure Kalk zersetzt ist; die Verluste an Äther werden durch mehrfaches Nachfüllen von etwa 5 ccm Äther ersetzt. Nach 10 min langem Umrühren setzt man 15 ccm Wasser zu und beendet unter stetem Digerieren die Zersetzung. Durch Einspritzen von heißem Wasser und Erwärmen auf dem Dampfbad wird der Äther völlig verjagt und die Lösung des Anorganischen durch ein Filter abgegossen. Man wäscht den Kolben und das Filter mit heißem Wasser völlig mineralsäurefrei und trocknet Kolben mit Glasstab sowie Filter  $\frac{3}{4}$  h bei 110°. Man löst dann das Bitumen aus dem Kolben in Chloroform und filtriert diese Lösung durch das getrocknete Filter in eine gewogene Glasschale, in der man sie auf dem Wasserbad eindampft und je  $\frac{1}{4}$  h bis zur Gewichtskonstanz bei 105° trocknet.

2. Art des Bitumens. Durch Behandeln mit Benzol wird ermittelt, ob das Bitumen völlig in Lösung geht, oder ob merkliche Mengen kohligter Stoffe zugegen sind (Steinkohlenteerpech). Zum Nachweis von Braunkohlenteerpech dient die Graefesche Diazobenzolchloridprobe (siehe S. 430, Diazoprobe für Asphaltmastix). Auf Fettpech wird durch Bestimmung der Verseifungszahl geprüft, auf Naturasphalt und Erdölpech durch Abscheidung der öligen Anteile nach Marcusson-Eickmann, bzw. durch Destillation und Säurebestimmung in den Destillaten.

3. Kohlensäurer Kalk usw. Zur Bestimmung der anorganischen Bestandteile benutzt man die nach Prettner erhaltene salzsaure Lösung oder den Rückstand, der beim Extrahieren des Materials im Graefepapparat mit Chloroform hinterbleibt. Die Prüfung auf Gips, kohlensäuren Kalk und Magnesia, Tonerde und Eisenoxyd, Gangart usw. erfolgt in der bei der quantitativen anorganischen Analyse üblichen Weise.

## N. Abfälle der Erdölverarbeitung.

### Destillationsabfälle.

**Picenfraktion.** Nach dem Abdestillieren der Paraffine aus dem Erdöl gehen äußerst zähe, braunrote, leicht erstarrende Massen über, welche zurzeit keinen nennenswerten Nutzwert haben und daher gewöhnlich unter den Destillationskesseln verbrannt werden. Eine technische Untersuchung zur Bewertung dieser Picen, Kracken und ähnliche stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Massen erfolgte bisher noch nicht. Über ihre chemische Zusammensetzung, die der Bruttoformel  $C_nH_{2n-2}$  entspricht, vgl. Zaloziecki und Gans (Chem.-Ztg. 24, 535, 553; 1900).

**Koks.** Wenn die Erdöldestillation so weit getrieben wird, daß selbst bei stärkster Unterstützung durch freies Feuer keine Destillate mehr übergehen — häufig wird nur bis auf Gudron oder Pech abgetrieben —, so hinterbleibt ein wegen seines geringen Aschengehaltes als Elektrodenmaterial für Bogenlicht oder als besonders heizkräftig sehr geschätzter Koks. Untersuchung des Materials siehe Abschnitt „Feste und flüssige Brennstoffe“ Bd. I, S. 415 ff.

Zwecks Prüfung auf Leitfähigkeit schaltet man den Koks in den Stromkreis einer Glühlampe oder einer elektrischen Klingel, die durch einen Akkumulator oder mehrere Elemente betrieben wird. Glühen der Lampe bzw. Anschlagen der Klingel zeigt an, daß die untersuchte Probe leitend ist (Graefe, Laboratoriumsbuch, S. 12).

**Gase.** Bei allen Destillationen von Mineralöl im Großbetrieb bilden sich Gase, die man in größeren Betrieben zuweilen zur Feuerung der Destillationskessel oder nach vorheriger Skrubberreinigung durch Verbrennung in Gasmotoren zu Kraftzwecken benutzt; sie werden nach den bekannten gasanalytischen Verfahren untersucht Bd. I, S. 277 ff. und dieser Bd. S. 25 ff.

### Raffinationsabfälle.

**Säureharze.** 1. Gewinnung und Verwendung. Beim Raffinieren der hochsiedenden Öle mit konz. und rauchender Schwefelsäure, insbesondere beim Abscheiden der Asphalharze aus dunklen Residuen, werden braunschwarze, harzige Stoffe ausgeschieden. Von diesen sog. Säureharzen, welche manchmal auch fälschlich als Gudron oder Asphalt bezeichnet werden, lösen sich einzelne, z. B. die bei der Herstellung weißer Vaselinele erhaltenen, als Sulfosäuren in Wasser mit dunkler Farbe auf und können zur Herstellung wasserlöslicher Öle oder als Seifenersatz benutzt werden. Die bei der Raffination von Wagenölen (Residuen) in Mengen bis zu 30% erhaltenen pechartigen Abfälle sind in Wasser wenig löslich; sie werden nach dem Auskochen der freien Säure mit Wasser oder Abstumpfen mit Kalk entweder in dünneren Abfallölen aufgelöst, unter den Destillationskesseln verheizt oder durch Destillation über freier Flamme wiederum auf Öl verarbeitet, als Surrogat für Peche und Asphalt, oder endlich zur Herstellung von Walzenbrikettschmierem benutzt.

2. Prüfung. Die Prüfung erstreckt sich auf Gehalt an freier Säure, spez. Gewicht, wasserlösliche Anteile, Gehalt an neutralen Pechstoffen, Asche usw.

Die Trennung der Sulfosäuren von freier Schwefelsäure beruht auf der Löslichkeit der Bariumsalze der Sulfosäuren in Wasser. Der wässrige Auszug (auf 200 oder 500 ccm zu verdünnen) wird in zwei aliquote Teile geteilt. In der einen Hälfte wird mit  $n/10$ - oder  $n/2$ -Lauge unter Zusatz von Phenolphthalein die Gesamtsäure titriert, in der anderen wird mit Bariumchlorid die freie Schwefelsäure gefällt und als  $BaSO_4$  gewogen. Der Gehalt an Sulfosäuren wird in Äquivalenten KOH oder  $SO_3$  ausgedrückt.

3. Unterscheidung von Destillations- und Raffinationsgudron. Von den durch Destillation der Mineralöle erhaltenen gudron- bis pechartigen Rückständen (Destillationsgudron) unterscheiden sich die Säureharze (Raffinationsgudron), soweit sie durch Abstumpfen mit Kalk von überschüssiger Schwefelsäure befreit sind, durch Gehalt an schwefelsaurem Kalk und sulfosauren bzw. alkylschwefelsauren Kalksalzen. Erdölpeche sind bis auf Spuren in Benzol löslich, haben keine freie Säure und enthalten nur ganz geringe Aschenmengen, in der Hauptsache  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ , dagegen enthalten Säureharze freie Sulfosäuren, gelegentlich freie Schwefelsäure, meistens auch erhebliche Mengen von sulfosaurem Kalk, bzw. in der Asche Calciumsulfat. Die freien Sulfosäuren werden nach F. Schwarz (Chem. Umsch. 19, 211; 1912) durch Behandeln der Säureharze mit alkoholischer Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) in der Hitze aus den Kalksalzen abgespalten. Die Sulfosäuren verbleiben in der alkoholischen Lösung und können nach Abfiltrieren der in der Kälte sich ausscheidenden öligen oder harzigen Neutralstoffe und Neutralisieren der Lösung mit Natronlauge nach dem bekannten Verfahren von Spitz und Hönig (s. S. 498) von den durch Alkohol mit aufgenommenen unverseifbaren Stoffen getrennt werden. Wegen der Wasserlöslichkeit der sulfurierten Säuren erfolgt das Auswaschen der freien Mineralsäure aus der ätherischen Lösung der zersetzten Seifenlösung mit konz. Glaubersalz- oder Kochsalzlösung. Die freien Sulfosäuren sind braunschwarz, bei Zimmerwärme harzartig spröde, in Wasser klar löslich und spalten beim Erhitzen mit Salzsäure Schwefelsäure ab.

**Neutrale pechartige Stoffe**, welche unmittelbar für Asphaltlacke, Dichtungen usw. zu benutzen sind, werden nach dem Patent von C. Daeschner, DRP. 124 980, bei der Raffination dunkler Residuen durch Fuselöl erhalten. Die Prüfung erstreckt sich vornehmlich auf die Bestimmung des Schmelzpunktes nach S. 416. Prüfungen auf Aschengehalt, fremde Zusätze usw. erfolgen nach S. 422ff.

**Abfallsäuren.** Abfallsäuren sind die nach dem Raffinationsprozeß durch Aufkochen mit Wasserdampf von den Säureharzen getrennten schwarzen Säuren, die außer unangegriffener Schwefelsäure noch Sulfosäuren und Schwefeldioxyd enthalten. Diese Säuren sind öfter noch stark mit Säureharzen beladen, so daß gelegentlich in Rücksicht auf die Frachttarifierung Zweifel entstehen, ob das Produkt

als Säureharz oder als weniger hoch zu verzollende Abfallsäure anzusprechen ist.

Die Abfallsäuren werden, sofern sie nicht durch Vergraben beseitigt werden, entweder durch Konzentration und mechanische Reinigung auf Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Kupfer- und Eisenabfällen auf Vitriolsalze verarbeitet; durch Erhitzen der Abfallsäuren mit Kohle oder Sägespänen gewinnt man Schwefeldioxyd und führt letzteres in Natriumhydrosulfit für die Kättundruckerei u. dgl. über. In allen Fällen ist für die Bewertung der Säure der Gehalt an freier Schwefelsäure (nach dem oben angegebenen Schema zu ermitteln) maßgebend.

#### Beispiel:

Untersuchung einer als Abfallharz deklarierten Abfallsäure.

1. Äußere Erscheinungen: Zähflüssig, schwarz, mit festen feinen Teilchen durchsetzt, nach schwefeliger Säure riechend.

2. Wasserunlösliche Pechstoffe: 5 g Abfallsäure wurden mit 50 cm Wasser versetzt, ausgeschiedene pechartige Anteile wurden mit heißem Wasser mineral säurefrei gewaschen, mit heißem Benzol behandelt und vom Benzol durch Abdampfen befreit. Extrakt nach Trocknen bei 105° braunschwarz, asphaltartig = 19,3%; Benzolunlösliches 0,1%, von gleichem Aussehen wie Benzollösliches, enthielt Spuren Asche.

3. Freie Schwefelsäure: Die von unlöslichen Pechstoffen befreite wässrige Flüssigkeit wurde mit Waschwässern vereinigt zu 1 l aufgefüllt; 50 cm bei Gegenwart verdünnter Salzsäure heiß mit Bariumchlorid gefällt. Gehalt der ursprünglichen Probe an freier Schwefelsäure: 58%.

4. Sulfosäuren: 20 cm der nach 3. hergestellten wässrigen Lösung mit n/10-Natronlauge bei Gegenwart<sup>1</sup> von Phenolphthalein titriert. Gefunden, auf ursprüngliche Probe bezogen = 60,2%, freie Säure einschließlich Sulfosäuren, berechnet als Schwefelsäure. Da nach 3. nur 58% Schwefelsäure zugegen, entfallen die übrigen 2,2% auf Sulfosäuren.

5. Wasser: Wasser in erheblicher Menge qualitativ durch Destillation der ursprünglichen Probe bis 120° nachgewiesen. Übergetrieben = 14% einer wässrigen Flüssigkeit (Wasser und schweflige Säure). Jedenfalls ist mehr als 14% Wasser in der Probe zugegen, da ein Teil des Wassers von der Schwefelsäure zurückgehalten wird.

6. Sonstige Bestandteile: Nach Eindampfen von 100 cm der nach 3. erhaltenen Lösung und Abrauchen der Schwefelsäure blieben neben geringfügigen Mengen organischer Stoffe etwa 1% Eisenoxyd (auf ursprüngliche Probe bezogen) zurück.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse. Die Probe ist kein Säureharz, sondern eine Abfallsäure der Mineralölverarbeitung, die etwa 58% wasserfreie Schwefelsäure, etwa 19% wasserunlösliche Säureharze sowie Wasser und wasserlösliche Verunreinigungen enthielt.

**Abfall-Laugen.** Die beim Auslaugen der gesäuerten Öle erhaltenen Abfall-Laugen werden entweder beseitigt oder durch Calcinierung regeneriert. Aus diesen Laugen, welche neben freiem Alkali und Salzen von Naphthensäuren bisweilen beträchtliche Mengen unverändertes Öl gelöst und emulgiert enthalten, werden durch Versetzen mit Mineralsäure oder Abfallsäure sog. dunkelfarbige Seifenöle abgeschieden, welche zu untergeordneten Schmierzwecken, zur Bohröl- oder Seifenbereitung Verwendung finden.

**Naphthensäuren** werden entweder direkt durch Laugung der Erdöle oder Rohdestillate abgeschieden oder aus den nach Raffination der Erd-

öldestillate mit konz. Schwefelsäure und Behandlung mit Lauge erhaltenen alkalischen Lösungen mittels Mineralsäure gewonnen. Die ersteren haben einen anderen Charakter als letztere, enthalten insbesondere selten bzw. wenig Schwefel, während sich in den Naphthensäuren letzterer Art öfter Schwefel in Form von Sulfosäuren usw. findet.

Die folgende Tabelle über Eigenschaften von Naphthensäuren, welche durch bloßes Auslaugen aus Rohdestillaten russischer Naphtha mittels Natronlauge und Behandlung der Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden waren, zeigt, daß es sich bei ihnen durchweg um vorwiegend gesättigte, Jod nur in minimalen Mengen aufnehmende Produkte von im übrigen sehr wechselnden Eigenschaften handelt. Das Molekulargewicht der Säure steigt mit fallendem spez. Gewicht, steigender Jodzahl und steigender Viscosität.

Tabelle 21.

**Eigenschaften von Naphthensäuren aus russischem Erdöl nach Pyhäälä (Petrol. 9, 1373; 1913/14).**

Naphthensäure aus	$d_{16} \cdot 10^4$	Säurezahl	Jodzahl Hübl- Waller	Schwefel %	Englergrad		
					30°	50°	100°
Kerosin . . . . .	9650	255	0,9	0,3	4,23	2,26	1,21
leichtem Solaröl .	9513	170	2,4	—	15,0	5,50	1,57
schwerem Solaröl .	9418	136	2,5	—	19,0	6,23	1,67
Spindelöl. . . . .	9358	103	6,2	—	34,8	10,1	1,95
Maschinenöl . . .	9350	87,5	7,2	—	47,7	13,3	2,10
Zylinderöl . . . .	9294	32,6	11,4	—	97,9	23,8	2,72

Da Naphthensäuren hauptsächlich in Form von Seifen, z. T. auch als Zusatz zu wasserlöslichen Ölen benutzt werden, kommt in erster Linie bei der Prüfung derselben bzw. der Abfall-Laugen, welche Naphthensäuren enthalten, die Bestimmung des Unverseifbaren (Mineralöl) in Betracht. Hierzu wird das Verfahren von Spitz und Hömig (siehe S. 498) benutzt.

Beim Waschen der ätherischen Lösung der Säuren mit Wasser gehen diese zum Teil mit brauner Farbe in die wässrige Schicht über. Dieser Übelstand wird bei Anwendung von konz. Natriumsulfatlösung vermieden. Naphthensäurehaltige Öle gelatinieren bei der Luxschen Probe auf verseifbares Fett, ohne Schaumbildung zu zeigen. Diese Eigenschaft kann leicht Gegenwart von verseifbarem Fett vortäuschen.

Zwecks Feststellung der Verarbeitungsfähigkeit der Laugen prüft man diese auf Alkalität, Gehalt an neutralen Seifen, evtl. auch auf Ausbeute an Seifenölen, die bei der Abscheidung mittels verdünnter Schwefelsäure erhalten werden.

## O. Ichthyol.

Unter „Ichthyol“ versteht man im allgemeinen ein wasserlösliches Öl, das aus schwefelreichem, durch Destillation von bituminösem Schiefer (Tirol, Kanton Tessin, Oberitalien, Südfrankreich) usw. ge-

wonnenem Rohöl durch Sulfurieren und Neutralisieren mit Ammoniak oder Soda erhalten wird, unter dem Namen Ammonium sulfoichthyolicum usw. in den Handel kommt (Lüdy, Chem.-Ztg. 27, 984; 1903; Pharm. Centralhalle 1903, 795). Das Ichtyol dient vielseitigen therapeutischen Zwecken, z. B. der Heilung von Rheumatismus, Haut-ekzemen, Entzündungen usw. Ähnliche Präparate sind Ichthammol, Ichthynat, Isarol, Liasol, Petrosulfol, Piscarol, Pisciol, Saurol, Trasulfan. Der Name Ichtyol deutet auf Abdrücke von Fischen in dem Schiefer hin, aus welchem das Rohöl durch Destillation gewonnen wird ( $\iota\chi\theta\upsilon\varsigma$  = Fisch, oleum = Öl).

Nach dem DRP. 216 906 von N. Zwingauer erhält man bei der Destillation des zerkleinerten bituminösen Gesteins im Vakuum unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf ein dickes, braunes, nur schwach riechendes schwefelhaltiges Öl vom spez. Gewicht 1,0 und der Viscosität 17,7, das sich leicht sulfurieren läßt und höheren therapeutischen Wert besitzen soll. Scheibler (Arch. d. Pharmazie 258, 70; 1920) reinigt Ichtyol-Rohöl durch Behandeln mit Natronkalk bei 170 bis 180°, Nachbehandlung mit metallischem Natrium und Ammoniak bei 90° und mehrmaligem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure sowie nachfolgende Destillation im Vakuum; das so erhaltene Öl ist hellgelb, von nicht unangenehmem Geruch und besteht nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel.

**Eigenschaften des Rohöls.** Rohöl ist durchsichtig, braungelb, hat 0,865 spez. Gewicht und siedet zwischen 100 und 255°. Die verschiedenen Fraktionen riechen nach Mercaptanen, aber auch petroleumartig. Verdünnte Säuren entziehen dem Öl geringe Mengen N-haltiger Basen, die nach Dippel'schem Öl riechen. Die Dämpfe färben konz. Schwefelsäure violett bis blau. Nach Scheibler (Ber. 48, 1815; 1915) enthält das Ichtyolrohöl etwa zur Hälfte Thiophenkörper (z. B. Propylthiophen, Butylthiophen), daneben Benzolkohlenwasserstoffe, indenartige Kohlenwasserstoffe, Phenole und geringe Mengen ketonartiger Verbindungen.

Elementaranalyse: 77,25 bis 77,94% C, 10,5% H, 10,7% S und 1,1% N. Alkoholisches Kali und Natriumamalgam entziehen dem Öl keinen S (Baumann und Schotten, Pharm. Centralhalle 1883, 447). Nach Schröter enthält das Rohöl nur 2,5% S. Dieser steigt erst durch die Sulfurierung auf 10% (Pharmaz. Centralhalle 1883, 113). Nach Scheibler enthält die Fraktion 170 bis 180° des Rohöls 14,3% Schwefel. Baumann und Schotten, auf deren Prüfung sich die nachstehenden Angaben beziehen, scheinen ein anderes Öl als Schröter geprüft zu haben.

**Eigenschaften des Ichthyols.** Das Ichtyol löst sich in Wasser mit brauner Farbe unter Fluoreszenz klar auf; stärkere Säuren fallen aus der Lösung ein Harz, das eine in Wasser lösliche stickstofffreie organische Säure ist und aus der Lösung wieder durch Mineralsäuren abgeschieden wird. Das Ichtyol ist nach Baumann und Schotten auch stickstofffrei. Offenbar haben letztgenannte Autoren auch nur das Natrium sulfoichthyolicum geprüft, denn sie stellten als Formel desselben

$C_{28}H_{36}Na_2S_3O_6$  fest. Die Zusammensetzung war C 55,05%, H 6,06%, S 15,27%, Na 7,78%, O 15,83%. Der Schwefel ist zum Teil als Sulfo-Gruppe, zum Teil als Sulfidschwefel direkt in Verbindung mit C vorhanden. Da die Sulfosäuren als solche keine Wirkung auf den tierischen Organismus ausüben, beruht die therapeutische Wirkung des Ichthyols auf dem an C gebundenen S, während die Sulfo-Gruppe nur die Wasserlöslichkeit und leichte Resorbierbarkeit des Präparats bedingt.

**Prüfung des Ichthyols.** Nach den Bestimmungen der deutschen Pharmakologenkommission 1886 soll sich das Ichthyol in Wasser oder in einem Gemisch von gleichen Teilen Weingeist und  $\frac{1}{2}$  Äthyläther klar auflösen. Nach den Angaben von Lüdy finden sich als Verunreinigungen Ammoniumsulfat und geringe Ölmengen (Pharmaz. Centralhalle 1903, 797).

Zur Ermittlung des Schwefels, der als Sulfo-Gruppe vorhanden ist, wird eine Ammoniakbestimmung ausgeführt und angenommen, daß jedes Molekül  $NH_3$  an eine Sulfo-Gruppe gebunden ist. Die Differenz gegenüber dem Gesamtschwefel ergibt den sulfidisch gebundenen Schwefel unter Berücksichtigung des als Sulfat (als Ammonsulfat vorhanden) direkt bestimmten Schwefels.

Wie alle substituierten Thiophene gibt auch Ichthyol die Laubheimer'sche Reaktion: Ein Tropfen Ichthyol mit einer Lösung einer geringen Menge Phenanthrenchinon in viel Eisessig versetzt und mit Eis gekühlt, ergibt auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure eine violettrote Färbung, aus der sich mit Chloroform ein gelber Farbstoff extrahieren läßt, während Thiophen einen grünen Farbstoff liefert (Scheibler, Arch. d. Pharmazie 258, 70; 1920). Der gleiche Autor gibt auch (a. a. O.) ein Verfahren an, die Thiophenkörper aus dem Öl als Acetothienone zu isolieren.

## P. Erdwachs.

### Vorkommen.

Rohes Erdwachs, Ozokerit, wird hauptsächlich in Boryslaw, Starunia und Dzwiniacz in Galizien durch Bergbau gewonnen oder aus Erdöl durch Abkühlung der Benzinlösung abgeschieden; auch in Amerika sowie in Rußland wird Ozokerit gefunden. Erdwachs ist im Rohzustande dunkelbraun bis grünlichschwarz, wachsartig mit matter Oberfläche, kommt vielfach in blättrigen Stücken als sog. Aderwachs mit nur schwachem, gelegentlich stärkerem erdölartigen Geruch vor; es schmilzt, je nach Qualität bzw. dem Gehalt an öligen Beimengungen, verschieden hoch, in geringeren Sorten unter  $60^\circ$ , bei den normalen Sorten zwischen  $68$  und  $75^\circ$ , als Marmorwachs gegen  $84^\circ$ . Während Stufwachs oder Aderwachs hellgelb bis braun gefärbt ist, ist das in tonigem Gestein vorkommende Lepwachs dunkler gefärbt und von schmieriger Beschaffenheit. Das in den Erdwachsgruben sich findende Kindebal steht in seinen Eigenschaften zwischen Erdöl und Erdwachs, ähnlich wie das in Erdölrohrleitungen sich absetzende weichwachsartige, dunkel gefärbte Röhrenwachs.

### Chemischer Charakter.

Im Gegensatz zum krystallisierbaren Paraffin, welches aus normalen Paraffinkohlenwasserstoffen mit unverzweigter Kette besteht, herrschen im Ceresin amorphe Isoparaffinkohlenwasserstoffe, d. h. solche mit verzweigter Kette vor (Zaloziecki, Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 126; 1888; Marcusson, Chem.-Ztg. 39, 613; 1915). Ceresin zeigt dementsprechend höheres spez. Gewicht, Lichtbrechungsvermögen und Molekulargewicht, sowie im geschmolzenen Zustand größere Zähflüssigkeit als ein annähernd gleich hoch schmelzendes technisches Paraffin. Es reagiert gegen rauchende Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade im Gegensatz zu Paraffin, das nur wenig angegriffen und geschwärzt wird, stark und unter Aufschäumen, ebenso gegen Chlorsulfonsäure, wobei Ströme von Salzsäure unter Bildung kohligter Stoffe entweichen. Bei der Destillation von Ceresin zersetzt sich dieses in niedriger molekulare und tiefer schmelzende Paraffinkohlenwasserstoffe, flüssige Olefine und niedrigmolekulare flüssige Grenzkohlenwasserstoffe.

Niedriger schmelzende Ozokerite enthalten auch krystallinische Paraffinanteile in geringeren Mengen. In allen Rohozokeriten finden sich oxydierte, dunkel gefärbte Stoffe als Nebenbestandteile.

### Verarbeitung.

Das rohe Erdwachs wird zur Herstellung von Kabel-Walzenmassen usw. benutzt. In der Regel wird es aber durch Erhitzen mit etwa 20% konz. Schwefelsäure auf 120 bis allmählich 200° in das helle zur Herstellung von künstlichem Vaseline, Kirchenkerzen, Bohnerwachs, Schuhcreme, Lederfett usw. benutzte Ceresin übergeführt, wobei etwa 20% Wachs verlorengehen. Die saure Masse wird mit Blutlaugensalzurückständen bzw. tonhaltigen Filtermaterialien, wie z. B. Tonsil, weiter gereinigt, wodurch naturgelbes Wachs (Ceresin) erhalten wird. Durch wiederholte Reinigung in erwärmten Filterpressen bzw. durch Extraktion der in der Kohle verbleibenden Ceresinmengen mit Benzin, erhält man weiße Fabrikate, deren Wert nach der Höhe des Schmelzpunktes und Farbe beurteilt wird.

### Prüfung.

1. Die Ausbeute an Ceresin beim Raffinieren wird nach Lach und v. Boyen (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 383; 1898) durch Erhitzen von 5 g Rohwachs mit 0,45 ccm konz. Schwefelsäure auf 180 bis 200° bis zum Verschwinden der schwefligsauren Dämpfe festgestellt. In die heiße Masse werden 10% Entfärbungspulver (Blutlaugensalzurückstände, bei etwa 140° getrocknet) und etwa 6 g extrahiertes Sägemehl oder ein anderes Auflockerungsmittel eingerührt. Die erkaltete Masse wird im Graefeapparat mit Benzin extrahiert. Die Menge des Benzinextraktes ergibt die Ausbeute. Bei sehr hochschmelzenden Proben, sog. Marmorwachs, muß man zum Extrahieren hochsiedendes Benzin anwenden, da sonst die Extraktion zu lange dauert. Die Aus-

beute hängt vom Gehalt an zerstörbaren Ölen bzw. gegen konz. Schwefelsäure widerstandsfähigen Ceresinen ab.

2. Fremde Zusätze und Verunreinigungen. Ozokerit und Ceresin werden ihres hohen Preises wegen hauptsächlich mit dem wesentlich billigeren Paraffin verfälscht; häufig werden reine Paraffine als Ceresin angeboten. In der Technik und im Handel mit Ceresin hatte sich, da Ozokerit selbst viel mit Paraffin gemischt raffiniert wurde, die Gewohnheit ausgebildet, die so erhaltenen paraffinhaltigen Ceresine schlechthin als „Ceresine“ zu bezeichnen und in den Begriff des reinen Ceresins die Zulässigkeit eines künstlichen Paraffinzusatzes bei der Raffination hineinzubeziehen, während paraffinfreie Ceresine „als reiner raffinierter Ozokerit“ bezeichnet werden. Für die wissenschaftliche Literatur muß aber die frühere Bezeichnung „Ceresin“ für reine raffinierte Ozokerite beibehalten werden, da die eingeführte Terminologie nicht schwankenden Bedürfnissen des Handels angepaßt werden kann.

Der Nachweis von Paraffin erfolgt in der Regel im raffinierten Produkt, da die dunklen harzigen und öligen Bestandteile des Rohozokerits die Prüfungen, die meist optischer Natur sind, stören würden.

Der geübte Fabrikant beurteilt die Reinheit des Ceresins nach dessen wachsartiger, amorpher Struktur und dessen Klang, indessen sind hierbei naturgemäß nur stärkere Paraffinzusätze erkennbar. Löst man 1 g des mit Schwefelsäure gereinigten Produktes in 50 ccm Chloroform unter schwachem Erwärmen und fügt 18 ccm absoluten Alkohol zu der auf 20° abgekühlten Lösung, so scheidet sich das Ceresin amorph aus und kann als solches durch Abnutschen erkannt werden. Zum Filtrat fügt man bei 20° 40 ccm absoluten Alkohol, hält die Temperatur auf dieser Höhe und saugt den Niederschlag ab, wobei Paraffin kristallinisch erscheint. Allein ausschlaggebend ist dieses Kriterium bei negativem Befund aber für die Abwesenheit von Paraffin nicht.

α) Das spez. Gewicht von Paraffin (ep 44 bis 58°) liegt bei 15° zwischen 0,867 und 0,915, dasjenige von Ceresin (ep 56 bis 84°) zwischen 0,912 und 0,943. Die Unterschiede lassen also nur in gewissen Fällen größere Zusätze von Paraffin erkennen.

β) Refraktometrische Prüfung. Über die früher verwendeten Verfahren von Marcussou-Schlüter, siehe Holde, S. 415 ff.

Reine, einmal mit Schwefelsäure und Blutlaugensalzrückständen raffinierte Ceresine haben Refraktometerzahlen  $n_{90}^1$ ) = 7,6 bis 19,2, wiederholt raffinierte Proben 10,1 bis 16, Tschelekenceresin 19,2. Die Refraktometerzahlen wechseln also in beträchtlichen Grenzen. Weichparaffin vom Schm. 41,5/42° hat  $n_{90} = -7,2$ , normale Hartparaffine (Schm. 50/51° bis 60/61,3°)  $n_{90} = -0,4$  bis +1,5, höher schmelzende Paraffine (Schm. 60/62,5° bis 68/68,8°)  $n_{90} = +3,0$  bis 6,5. Sind die Ceresine oder Paraffine ölhaltig, so wird der Brechungsexponent stark erhöht, da die aus Paraffinen isolierten Öle z. B. Brechungszahlen von

1) Man bestimmt  $n_{90}$  im Abbe'schen Refraktometer bei Heizung der Prismen mit Dampf bei 100°, addiert zur Umwertung auf 90° den Wert 0,004 zu dem abgelesenen  $n_{100}$  und rechnet diese Zahl gemäß S. 549 in die entsprechenden Skalentheile des Butterrefraktometers um.

+22 bis 38 aufweisen. Das Verfahren zum Paraffinnachweis wird nach Holde und Smelkus wie folgt ausgeführt:

2 g raffiniertes Ausgangsmaterial werden im Erlenmeyerkolben in 60 ccm Chloroform unter vorsichtigem Anwärmen gelöst und mit 120 ccm 96 proz. Alkohol gefällt, danach 10 bis 15 min im Wasserbade von genau 20° belassen. Man saugt auf einer Porzellannutsche von etwa 8 cm Durchmesser möglichst schnell ab und bringt die an der Wandung des Kolbens haftenden festen Anteile mit einer kleinen Federfahne ohne weitere Nachspülung von Flüssigkeit möglichst vollständig zur Hauptmenge des Niederschlags. Dieser wird durch starkes Absaugen und Ausdrücken mit einem kleinen Metallspatel möglichst von Lösungsmitteln befreit, mit einem Spatel bzw. durch Ablösen mit Benzol in ein gewogenes Schälchen gebracht und nach Verdunsten des Benzols bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht ergibt die 1. Fällung.

Das durch Verdunsten von Flüssigkeit beim Absaugen mehr oder weniger stark getrübe Filtrat der Fällung 1 wird vom Lösungsmittel durch Destillation befreit; der völlig trockene Rückstand wird in 10 ccm Chloroform gelöst und von neuem bei 20° mit 30 ccm 96 proz. Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird in der eben beschriebenen Weise weiter verarbeitet und ergibt Fällung 2. Das Filtrat dieser Fällung wird abdestilliert, der Rückstand mit Benzol in ein gewogenes Schälchen gespült und nach Verjagen des Lösungsmittels bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Rest  $r$ ). Nach Ermittlung der Refraktometerzahl wird Rest  $r$  in 5 ccm Chloroform gelöst, bei 20° mit 30 ccm 96 proz. Alkohol gefällt, wobei man bei Einhaltung der oben gegebenen Versuchsvorschrift die Fällung 3 und den Rest  $r'$  erhält.

Die bei Zusatz eines normalen Paraffins vom Schm. 53° erzielten Ergebnisse sind in Tab. 22 zusammengestellt.

Tabelle 22.

**Refraktometerzahlen reiner Ceresine und ihrer Mischungen mit Paraffin bei fraktionierter Fällung.**

	Fällung 1		Fällung 2		Rest $r$		Fällung 3		Rest $r'$		
	%	$n_{90}$	%	$n_{90}$	%	$n_{90}$	%	$n_{90}$	%	$n_{90}$	
Reine Ceresine	76,7/93	8,7/17,9	1,5/11,4	3,8/14,1	3,3/8,4	13,6/31,2	0,4/1,3	2,7/8,9 <sup>1)</sup>	2,1/7	17,2/33,9 <sup>2)</sup>	
Mischungen mit % Paraffin (Schm. 53°)	10	71,5/84,5	8,6/17,5	5,6/14,4	2/5	5,3/9,7	4,5/16,8	0,8/2,1	-0,1/3,3 <sup>3)</sup>	3,6/8,2	6,2/20,3
	15	75,4	13,3	9,3	3,6	11,7	14,6	2,5	1,1	8,5	18
	20	75,5	12,4	9,7	2	11,5	11,5	2,1	-0,1	8,7	15,4

Aus den Brechungsexponenten allein lassen sich Paraffinzusätze bis zu 15% herab in der 2. und noch deutlicher in der 3. Fällung erkennen, bei 10% Paraffingehalt greifen die Zahlen etwas ineinander. Ganz

1) 14 bei Tschelen-Ceresin.

2) 15,6 „ „ „

3) 5 „ „ „

scharf gelingt aber der Nachweis von Paraffin in Mengen bis zu 10% durch folgende Berechnung: Der Quotient aus der Summe von  $n_{90}$  der Fällung 3 und des Restes  $r'$  einerseits und der Summe der entsprechenden Gewichtsmengen andererseits  $(n_3 + n_{r'})/(g_3 + g_{r'})$  ergibt auch für Mischungen von Ceresinen mit 10% Paraffin charakteristische Unterschiede. Dieser Quotient beträgt nämlich bei reinen Ceresinen (auch bei Tschelekenceresin, das sich sonst von normalem Ceresin abweichend verhält) 3,3 bis 8,1, bei Mischungen mit 10% Paraffin 1,3 bis 2,6. Für Röhrenwachs (s. S. 440), das im wesentlichen ein Gemisch von Erdwachs, Paraffin und Erdöl ist, kann das vorstehende Verfahren zum Paraffinnachweis nicht in Betracht kommen, weil es sich auch nach der Entfernung des Öls durch Raffination wie ein künstliches Gemisch von Ceresin und Paraffin verhält.

**Ölgehalt.** Das Ceresin wird bei Zimmerwärme in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol (1 : 1) in der Hauptmenge ausgefällt, abgesaugt, im Filtrat nach S. 352 bei  $-20^\circ$  der Rest der festen Kohlenwasserstoffe abgeschieden, das Filtrat dann eingedampft und der ölige Rückstand gewogen.

**Kolophonium** wird durch erschöpfendes Ausziehen mit 70 proz. Alkohol abgetrennt. Aus den vereinigten, nach dem Erkalten klar filtrierten Auszügen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand wird bei 100 bis  $115^\circ$  bis eben zur Klarflüssigkeit getrocknet und gewogen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Fettsäuren wird der mit 70 proz. Alkohol erhaltene Auszug nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nach der S. 490 gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet. Reaktionen des Kolophoniums siehe S. 423. Auch in Paraffin kann in gleicher Weise Kolophonium bestimmt werden.

Erdölrückstände geben bei Behandlung der Probe mit Benzin starke Asphaltenniederschläge, welche in Benzol löslich sind, während rohes Erdwachs sich in Benzin fast völlig löst bzw. nur äußerst geringfügigen, wenig charakteristischen Rückstand (mechanische Verunreinigungen) hinterläßt.

Mineralische Zusätze, wie Talk, Kaolin, Gips werden nach dem Veraschen oder Auflösen des Erdwachses in Benzin durch Untersuchung des Rückstandes nach den bekannten analytischen Verfahren qualitativ und quantitativ ermittelt.

Zusätze verseifbarer Stoffe, wie Stearin, Palmitin, Japanwachs, Talg usw., werden nach den S. 558 ff. beschriebenen Verfahren festgestellt.

**Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt** werden nach S. 317, 527. ermittelt. In der Regel wird bei Ceresin der Schmelzpunkt im Capillarrohr, bei rohem Erdwachs und bei zolltechnischen Prüfungen der Tropfpunkt festgestellt.

## Untersuchung der Schmiermittel.

Die Schmiermittel vermindern die Reibung dadurch, daß sie die Reibung der Metalle aneinander in das flüssige oder vaselineartige Schmiermittel verlegen. Deshalb muß dieses fest an den zu schmierenen Flächen haften, tunlichst kleinen Randwinkel besitzen (siehe S. 471); es darf durch den Druck der bewegten Maschinenteile nicht aus den Lagern ganz herausgepreßt werden und beim Gebrauch nicht durch Eindunsten oder Oxydation dicker werden. Die Stärke der Schmierschicht ist abhängig von der Zähflüssigkeit und den kapillaren Eigenschaften des Öles sowie von der Pressung, die durch die Gleitgeschwindigkeit und die dem Lager zugeführte Ölmenge bedingt wird. Da höhere Viscosität der Öle eine erhöhte Flüssigkeitsreibung bedeutet, kann die Zähflüssigkeit nicht beliebig gesteigert werden. Man wird vielmehr dort, wo nicht der Flächendruck oder die Temperatur, z. B. beim Dampfzylinder, höhere Zähflüssigkeit erfordern, möglichst leichtflüssige Öle benutzen, sowohl zwecks Benutzung billigerer und im Inland eher erhältlichere Öle, als auch zwecks Vermeidung von unnötig hoher Antriebskraft. Ferner hängt der ausreichende Zufluß des Öles zu den Gleitflächen wesentlich von der Bearbeitung des Lagers, besonders von der Anordnung der Schmiernuten, ab. (Vgl. hierzu: Holde, S. 240 ff. und Gümbel, Problem der Lagerreibung. Monatsblätter des Berl. Bez.-Vereins des V. d. I., April 1914.) Bei Kraftmaschinen darf das Zylinderöl bei den Betriebstemperaturen nicht verdampfen oder zersetzt werden; die geringen Ölmengen, welche von den Zylinderlaufflächen durch Abstreifen der Kolbenringe oder von den Kolbenstangen durch die Stopfbüchsen in den Verbrennungsraum gelangen, müssen ohne Hinterlassung von Pech- oder Koksrückständen verbrennen. Bei Heißdampfzylindern kann man nach Ansicht namhafter Ingenieure die Anforderungen in bezug auf sehr hohe Entflammbarkeit dadurch wesentlich herabmindern, daß die Erhitzung des Öles durch geeignete Konstruktion der Maschine auch bei Benutzung von überhitztem Dampf nicht so hoch gesteigert zu werden braucht.

Darüber, ob ein Öl für einen bestimmten Schmierzweck geeignet ist, geben die chemischen Eigenschaften und physikalischen Kennzahlen Auskunft, z. B. chemische Neutralität gegen das zu schmierende Material, Beständigkeit gegen Einwirkung der Luft oder anderer Gase, eine der Belastung und Bewegungsgeschwindigkeit der zu schmierenden Teile entsprechende Zähigkeit, genügend tiefer Kältepunkt, genügend hoher Flammpunkt sowie geringe Flüchtigkeit bei der Arbeitstemperatur. Man kann sich daher durch die Prüfung nach den im folgenden beschriebenen chemischen und physikalischen Methoden über die „Schmiereignung“ orientieren. Jedoch sagen diese Eigenschaften noch nichts über die Verbrauchsmengen oder die sog. Schmierergiebigkeit aus. Die Menge Schmieröl, die zur gerade ausreichenden Schmierung erforderlich ist, kann bei Ölen von annähernd gleicher Zähigkeit und gleicher Reinheit, je nach den capillaren Eigenschaften des Öles, ganz verschieden sein,

Wenn auch bei solchen Lagerschmierungen, wo das abtropfende Öl wieder verwendet wird, die Schmierergiebigkeit keine so große Rolle spielt, so hängt doch in anderen Fällen, z. B. bei Zylinderschmierungen, bei sonst gleicher Schmiereignung die Preiswürdigkeit des Schmieröls in erster Linie von dem zur ausreichenden Schmierung erforderlichen Schmiermittellminimum ab, d. h. von der Feinheit des Ölfilms auf der zu schmierenden Fläche. Zur Bestimmung der die Feinheit des Ölfilms bedingenden Capillareigenschaften der Öle werden die capillare Steighöhe, die Oberflächenspannung und der Randwinkel ermittelt (vgl. S. 471 und v. Dallwitz - Wegener, Über neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln; Verlag R. Oldenbourg 1919).

Über die je nach Art der zu schmierenden Maschinen verschieden ausgewählten Schmiermittel ist folgendes zu sagen:

An Stelle der früher fast allein zum Schmieren verwendeten fetten Öle benutzt man seit etwa 50 Jahren überwiegend Mineralöle wegen ihrer größeren Billigkeit, ihrer allen Druck- und Temperaturverhältnissen anzupassenden Viscosität und ihrer unter normalen Verhältnissen kaum merklichen Veränderlichkeit wegen. Je nach dem Verwendungszweck benutzt man teurere helle, d. h. raffinierte Öle (sog. Raffinate) oder dunkle, z. T. oder gar nicht raffinierte Mineralschmieröle (sog. Destillate oder Rückstandsöle). Derartige Öle bestehen aus den über 300° destillierenden Teilen des Erdöls oder den undestillierten dickflüssigen bis vaselineartigen Destillationsrückständen. Diese Zusammensetzung der Mineralschmieröle bedingt deren schwere Verdunstbarkeit sowie dementsprechende Volumenbeständigkeit und die geringe Feuergefährlichkeit einerseits, sowie andererseits eine gewisse Zähflüssigkeit.

Als Mineralöle werden auch vielfach die aus Braunkohlenteerdestillaten (Schwel- und Generator-teer) durch Verdickung im Autoklaven oder mit Chlorzink erhaltenen schmierfähigen Öle, sowie die aus Braunkohlen- und Steinkohlenurteer erhältlichen Schmieröle (siehe die betreffenden Abschnitte in diesem Bande) bezeichnet, die sich für Lagerschmierung gut bewährt haben. Es empfiehlt sich im allgemeinen, die Herkunft dieser Öle, soweit dieselbe bekannt oder bei der Analyse zu ermitteln ist, anzugeben. Zwar kommen gelegentlich auch Erdölschmieröle in den Handel, die guten Polymerisationsölen aus Braunkohlenteer unterlegen sind, indessen sind die Schmieröle aus Erdöl in der Regel höherwertige Produkte. Teerfettöl (siehe dieses) hat sich bei Lagern mit reichlichem Ölzufluß vielfach bewährt und wird im Bergwerks- und Hüttenbetrieb viel angewendet, versagte aber bei Werkzeugmaschinen mit großen, der Luft und dem Staub ausgesetzten Gleitflächen. Während der Kriegszeit konnte der Einfluß der Güte der Schmieröle auf den Kraftbedarf nicht so berücksichtigt werden, wie dies unter normalen Verhältnissen erforderlich ist.

Man unterscheidet folgende Verwendungsklassen von Mineralschmierölen:

Spindelöle für unter sehr geringem Druck gehende Spinnereimaschinen, E<sub>20</sub> 5 bis 15, E<sub>50</sub> bis zu 3,5, fp (P. M.) 140 bis 200°.

Eismaschinen- und Kompressoröle, hoch raffiniert, da sonst durch die Druckluft leicht zersetzlich.  $E_{20}$  4,5 bis 15, ep unter  $-20^{\circ}$ . Zur Zylinderschmierung von Luftkompressoren und Gebläsen bis 12 at Preßdruck reines Mineralöldestillat, fp (o. T.) nicht unter  $180^{\circ}$ . Für Luftkompressoren über 12 bis 30 at und für Rotationskompressoren Mineralölraffinat mit fp über  $180^{\circ}$ . Eismaschinenöle müssen entsprechend ihrer Verwendungstemperatur (bis  $-20^{\circ}$ ) eine sehr tief liegende Erstarrungsgrenze haben.

Leichte Maschinen-, Transmissions- und Dynamoöle,  $E_{20}$  9 bis 25,  $E_{50}$  3,5 bis 5,5, fp (P. M.) 170 bis  $220^{\circ}$ . Gasmotorenöle fp (P. M.) 195 bis  $220^{\circ}$ . Für Kreislaufschmierung, bei welcher das Öl nach Benutzung in einen Sammelbehälter fließt, um nach Klärung, evtl. Kühlung dem Lager wieder zugeführt zu werden, kann ein Öl um so länger benutzt werden, je reiner es ist. Mineralöldestillate sind für diesen Zweck nicht geeignet, da sie, besonders bei Zutritt von Wasser, leicht zur Bildung von Emulsionen und zur Verschlämmung neigen. Rückstandsöle bzw. Mischöle aus Destillaten und Rückstandsölen entmischen sich beim Gebrauch unter Bildung pechartiger Klumpen, welche die Leitungen verstopfen und dadurch Versagen der Schmierung verursachen.

Motorschmieröle für kleinere Gaskraftmaschinen  $E_{20}$  12 bis 77,  $E_{50}$  3,4 bis 8, fp (P. M.) 190 bis  $210^{\circ}$ , für Großgasmaschinen  $E_{50}$  4,5 bis 6, fp (P. M.) 190 bis  $210^{\circ}$  (o. T.), 200 bis  $220^{\circ}$ . Dieselben Öle, wie für Großgasmaschinen, sind auch bei Verbrennungskraftmaschinen für Benzin, Benzol, Petroleum, Spiritus verwendbar, ebenso für Dieselmotoren, jedoch in letzterem Falle fp (o. T.) nicht unter  $220^{\circ}$ .

Schwere Transmissions- und Maschinenöle,  $E_{20}$  25 bis 50, gelegentlich bis 60,  $E_{50}$  über 5,5, unter 3 bei  $100^{\circ}$ , fp (P. M.) 190 bis  $220^{\circ}$ .

Die vorgenannten Gruppen von Ölen sind in der Regel raffiniert (im Kriege hat man, um Öl- und Chemikalienverluste bei der Raffination zu vermeiden, häufig nur die rohen Destillate verwendet), im Reagensglas bräunlichgelb bis braunrot, einzelne, insbesondere Kompressoröle, sind öfter zwecks leichter Unterscheidung von anderen Maschinenölen künstlich violettrot gefärbt. Geringere Marken schwerer Maschinenöle sind im Reagensglas undurchsichtig.

Dunkle Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle,  $E_{20}$  für Sommeröl 40 bis 60, für Winteröl 25 bis 45, fp (o. T.) für Sommeröl über  $160^{\circ}$ , für Winteröl über  $145^{\circ}$ , für Lokomotivöl über  $270^{\circ}$ . ep für Sommeröl unter  $-5^{\circ}$ , für Winteröl unter  $-20^{\circ}$ .

Dampfzylinderöle, höchstsiedende Destillationsprodukte oder Destillationsrückstände von sehr dickflüssiger bis salbenartiger Beschaffenheit, die entweder bei Zimmerwärme oder einige Grade über  $0^{\circ}$  zu dünnsalbigen Massen erstarren.  $E_{50}$  25 bis 45, Heißdampfzylinderöle haben oft höheren Flüssigkeitsgrad, z. B.  $E_{50}$  45 bis 60. Sind diese Öle destilliert oder undestilliert über Fullererde filtriert, so sind sie von braunroter Farbe und durchscheinend; sind sie undestilliert und nicht filtriert, so sind sie grünschwarz und undurchsichtig. Im auffallenden Lichte sind die amerikanischen helleren Öle meistens graugrün. fp (o. T.) über  $240^{\circ}$ , bei besseren Marken über  $270^{\circ}$ .

Neuerdings berichtet Hilliger (Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ing. 1921, 248) über erfolgreiche Versuche, Heißdampfzylinderöle für Dampftemperaturen bis über 400° durch sehr beständige Emulsionen von gewöhnlichen Maschinenölen, dickflüssigen Destillaten oder raffinierten Spindelölen mit 44—47% Kalkwasser zu ersetzen, das etwa 1,2% Kalk auf 1 Liter Wasser enthält. Die Emulsion wird nach einem, der Deutschen Petroleum-A.-G. Berlin gehörenden, während des Krieges aufgefundenen geschützten Verfahren gewonnen.

Dampfturbinenöle müssen der hohen Umdrehungszahl der Maschinen wegen dünnflüssig sein und besonders hohen Anforderungen betreffs der Beständigkeit gegen Verharzen und Fehlens der Emulgierbarkeit genügen. Man verwendet zu diesem Zwecke reine, hoch raffinierte, säurefreie Mineralöle,  $E_{50}$  3 bis 3,5, fp (o. T.) 175 bis 180°, Asche nicht über 0,01%.

Der Wunsch, möglichst wenig Ölsorten im Betriebe zu verwenden, hat zu folgender Zusammenfassung geführt, wie sie Kessler (Schmiermittelnot und ihre Abhilfe, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1920) angibt (s. nebenstehende Tabelle).

Von reinen fetten Ölen wurde nur noch zum Schmieren von Flugzeugmotoren Ricinusöl verwendet, jedoch hat man neuerdings auch mit reinen Mineralölen bzw. mit Mischungen derselben mit wenigen Prozent Voltol (durch Glimmentladung eingedicktem fetten Öl) gute Erfahrungen in dieser Beziehung gemacht. In kleinen Mengen (2 bis 10%) setzt man auch gelegentlich Knochenfett, Talg, Talgöl den dickflüssigen Mineralzylinderölen zu (sog. compoundingierte Öle), da die Schmierwirkung dann besser, die Verdampfbarkeit geringer sein soll.

Schiffsmaschinenöle für die kalt gehenden Teile bestehen aus Mischungen von Mineralölen mit geblasenen fetten Ölen (meistens Rüböl).

Auch Schmieröle für die feinen Triebwerke der Torpedomaschinen müssen fettes Öl neben dünnflüssigem Mineralöl enthalten. Feine Uhren- und Chronometeröle bestehen z. T. oder ganz aus neutralem Knochenöl.

Wie nebenstehende Zusammenstellung Nr. 10 und 11 zeigt, werden zur Ersparung von Schmieröl und an Stellen, wo Ölschmierung un bequem zu bedienen ist, z. B. bei hochgelegenen Transmissionslagern, bei Exzentrerscheiben usw., sog. konsistente Fette oder Starrschmier (Maschinenfette, Staufferfette, Tovotefette) benutzt, die in der Regel aus Auflösungen von Kalk-, Magnesia- oder Alkaliseifen in Mineralölen und wenig Wasser bestehen (siehe S. 511). Geringwertige Abarten der konsistenten Fette sind die Wagenfette, welche zur Schmierung der Radachsen der Wagen dienen. In ihnen sind häufig neben Kalkseife Harzöl, Braunkohlenteeröl und Steinkohlenteeröl enthalten, gelegentlich bestehen sie nur aus einem unbearbeiteten salbenartigen Braunkohlenteer. Zur Schmierung der Walzenzapfen in Walzwerken benutzt man früher fast ausschließlich rohen Schweinespeck oder Talg (bis zum Jahre 1916), jetzt Walzenbriketts aus Wollfett, Wollfettpech, Stearinpech, Braunkohlenpech. Als Heißwalzenfette werden geeignete Erdölpeche verwendet (S. 415). Auch Graphit wird sowohl Mineral-

Nr.	Kennwort	Verwendung für	Eigenschaften
1	Zylinderöl I	Zylinder, Schieber, Stopfbüchsen und Kolbenstangen an Dampfmaschinen mit Überhitzung von 280° und mehr, am Zylinder gemessen	Reines Mineralöldestillat od. Mineral-Rückstandsöl; fp (o.T.) üb. 270°, E <sub>100</sub> etwa 3, benzinunlöslicher Asphalt nicht üb. 0,5%
2	Zylinderöl II	Zylinder, Schieber, Stopfbüchsen, Kolbenstangen an Lokomotiven, Pumpen, Dampfmaschinen mit Sattedampf u. Überhitzung bis 280°	Rein. Mineralöldestill. od. Mineral-Rückstandsöl, fp (o.T.) über 240°, E <sub>100</sub> etwa 3, benzinunlös. Asphalt tunlichst nicht üb. 0,5%
3	Zylinderöl III	Zylinder, Ventile, Stopfbüchsen, Schieber, Kolbenstangen von Großgasmaschinen, Luftkompressoren bis 20 at, Gebläse, Benzollokomotiven, Kraftfahrzeuge	Reines Mineralöldestillat, <i>d</i> etwa 0,90 bis 0,93, fp (o.T.) über 180°, E <sub>50</sub> 6 bis 7. Fettfleckprobe: klares, gleichmäßiges Bild
4	Destillat I	Lager-Rundlaufschmierung an Großgasmaschinen, Dampfmaschinen, Preßwasserpumpen, Luftkompressoren für Werkzeugmaschinen, große Elektromotoren mit weniger als 500 Umdr./min	Reines Mineralöldestillat, <i>d</i> etwa 0,90 bis 0,93, fp (o.T.) über 160°, E <sub>50</sub> 4 bis 5. Fettfleckprobe: klares Bild. Das Öl soll sich schnell und leicht von beigemengtem Wasser trennen
5	Destillat II	Lagerschmierung, Elektromotoren u. Dynamos, elektr. u. Luftdruck-Grubenlokomotiven, Preßluftwerkzeuge, Werkzeugmaschinen, Ringschmierlager stark beanspruchter Transmiss., als Kühl- u. Schneideöl f. Automaten, als Formöl f. Stein- u. Tiegelfabrik, als Härte- u. Vergüteöl	Mineralöldestillat, auch Schieferöl- und Braunkohlenteerdestillat, <i>d</i> unter 1, fp (o.T.) über 160°, sofern das Öl als Härteöl verwendet wird. E <sub>50</sub> 3 bis 3,5. Fettfleckprobe: gleichmäßiges Bild
6	Raffinat I	Dampfturbinen, Luftkompressor-zylinder bei Druck über 20 at	Mineralölraffin., <i>d</i> mögl. gering, etwa 0,90, fp (o. T.) etwa 180°, E <sub>50</sub> 3,5 bis 4. Säure höchst. 0,02% SO <sub>2</sub> . Aschengehalt n. üb. 0,03%. Das Öl darf nicht emulgieren
7	Raffinat II	Transformatoren und Ölshalter	s. S. 402
8	Maschinenöl I	Allgemeine Lagerschmierung an Dampfmaschinen, Fördermaschinen, Lokomotiven, Eisenbahn- und sonstigen Wagen, Aufzügen, Haspeln, Ventilatoren, Kompressoren, Dampfhämmern, Geschoßpressen, Brikettpressen, Rollgängen, Walzen, Vorgelegen, Transmission., Arbeits- u. Zerkleinerungsmaschinen, in Zementfabrik. u. Kohlenwäschen	Mineralöl-Rückstandsöle, Teerfettöle, Braunkohlenöle oder haltbare Mischungen derselben. fp (o.T.) über 120°, E <sub>50</sub> etwa 4. Die Öle dürfen keine Ausscheidung geben, welche die Schmierung behindern. ep nicht über +5°. Die Öle dürfen nicht mit Asphalt od. Pech eingedickt sein
9	Maschinenöl II	Verwendung wie unter 8, das Öl ist nur dickflüssiger	Öle wie unter 8, nur höhere Viscosität
10	Maschinenfett I	Stauferbüchsen und Fettpressen an Lagern der Transmissionen, Kraft-, Arbeits- und Werkzeugmaschinen, Zerkleinerungs- und Aufbereitungsmaschinen, Transporteinrichtungen und Kräne	Starrschmiere (S. 511) auf Seifengrundlage hergestellt, ohne Beschwerungen- und Füllmittel, geschmeidig und frei von Klumpen und Verunreinigungen. Tropfpunkt über 65°
11	Maschinenfett II	Lager an Drehöfen in Zementfabriken, an Rollgängen, Walzdrahthaspeln, Stripperwagen, Gießkränen und -wagen	Bedingungen wie unter 10. Tr. über 90°. Bei Zimmerwärme muß das Fett noch geschmeidig und nicht bröckelig sein

schmierölen als auch konsistenten Fetten zur Ersparung von Öl zugesetzt (siehe S. 519).

Elektrisch leitfähige Schmiermittel, die Graphit oder naphthensaure Salze enthalten, werden für besondere Zwecke, z. B. Gleitkontakte bei Straßenbahnstromzuführung, bei elektrischen Weichenstellwerken usw., hergestellt (siehe S. 512).

Als Seifengrundlage für konsistente Fette benutzte man während des Krieges in Ermangelung eigentlicher Fette vorwiegend Montanwachs, das in Mineralöl aufgelöst mit Lauge verkocht wurde und nach Angabe von Bube auch heute noch trotz der dunklen Farbe, welche die Montanwachsfette zeigen, in erheblichem Maße benutzt wird. Es werden auf Montanwachsbasis aus Braunkohlen- und Steinkohlenteeröl Fette mit Schm. bis  $110^{\circ}$  und Walzenfettbriketts mit Tropfp.  $130^{\circ}$  hergestellt, welche in vielen rheinischen Zechen benutzt werden.

Sauerstoffkompressionszylinder werden mit wässrigem Glycerin geschmiert, da Mineralöle in ihnen verbrennen würden.

Chlorkompressionsmaschinen werden mit konz. Schwefelsäure geschmiert, weil Chlor Mineralöle zerstört. Bei Schwefligsäure-Eismaschinen und Dampfmaschinen, in denen die Expansionskraft der verdampfenden flüssigen schwefligen Säure zur Ausnützung des Abdampfes benutzt wird, übt die flüssige schweflige Säure selbst genügende Schmierwirkung aus. Bei Kohlensäure-Kompressionsmaschinen hat sich Glycerin als Schmierflüssigkeit bewährt, für Luftverflüssigungsmaschinen verwendet man zweckmäßig tief erstarrendes Benzin.

Kühl-, Gleit- und Härteöl. Mineralschmieröle werden auch den verschiedenen wasserlöslichen Bohrölen (Auflösungen von Alkaliseifen aus Fettsäuren, Montanwachs, Buchenholz- und Kienteer, von Sulfit Zellstofflaugen, Glycerinpech usw.) zugesetzt (S. 522). Ferner wenn sie unmittelbar bei Metallbearbeitung als Kühl- und Gleitöl benutzt, wenn die wässrigen Seifenlösungen infolge von Rostgefahr usw. nicht ausreichen.

Zum Härten von Stahl verwendet man Mineralölraffinate oder Schieferteeröl, da dieses bei gleichem Flammpunkt geringere Viskosität besitzt (siehe S. 518).

Rostschutzöle. Zum Einfetten von Gewehrläufen, sonstigen Waffen- und Maschinenteilen werden Mineralschmieröle als Rostschutzmittel benutzt; diese dürfen nicht zu dünnflüssig sein, damit sie bei schwacher Erwärmung der eingeschmierten Teile nicht schon unausgenützt abfließen. Vielfach werden ihnen noch Vaseline, Wollfett oder bei Gewehrläufen auch Seifen zur Neutralisation der zuweilen nitrosen Verbrennungsgase des rauchlosen Pulvers usw. zugesetzt (Holde, Ber. 48, 14; 1915).

Formenöle. In der Metallgießerei werden Mineralschmieröle als Bindemittel für den Formensand an Stelle des teureren Leinöls im reinen Zustand oder als Zumischung zu anderen Ölen benutzt.

Spinnöle. Dünnflüssige Mineralschmieröle werden als Zusatz zu Olein oder Olivenöl zum Einfetten der Garne vor dem Verspinnen benutzt.

### Prüfungen.

**Farbe.** Bei sehr hellen Ölen ist die Farbe in 10 cm dicker Schicht anzugeben; kolorimetrische Messungen, wie für Petroleum, kommen für Schmieröle in Handelslaboratorien im allgemeinen nicht in Frage; in den Laboratorien der Technik findet man aber sog. Tintometer, d. h. Farbmesser auch für Schmieröle; sie dienen dazu, die in Rücksicht auf die Farbe der Raffinate von den Käufern gestellten Anforderungen vor der Abgabe der Öle sicherzustellen. Die Apparate bestehen aus horizontal angeordneten Kästen, an deren hinterem Ende kleine prismatische Glasbehälter von etwa 5 mm lichter Weite mit dem Öl gefüllt neben nummerierten auswechselbaren Glasplatten verschiedener Färbung angebracht und durch ein am vorderen Ende befindliches Okular miteinander verglichen werden. Die Farbe des Öles erhält die Nummer derjenigen Platte, der die Farbe am nächsten kommt.

Nach Beschlüssen der I. P. K. 1912 wird die Färbung im durchfallenden und auffallenden Licht in der Regel durch den bloßen Augenschein im Reagensglas (15 mm Weite), nur in besonderen Fällen in parallelepipedischen 10 cm hohen, 10 cm breiten und 15 mm weiten Gefäßen aus reinem weißen Glas von 5 mm Wandstärke festgestellt.

Die Farbe variiert, abgesehen von selten vorkommenden künstlichen Färbungen der Öle, je nach dem Reinigungsgrad von wasserhell (Paraffinum liquidum) über gelb, rötlichgelb usw. bis blutrot im durchfallenden Licht. Die nicht mit Entscheidungsmitteln (Nitronaphthalin, Anilinfarbstoffen) behandelten oder durch rauchende Schwefelsäure bzw. durch Behandlung mit ultravioletten Strahlen entschleimten hellen Öle fluorescieren sämtlich, amerikanische Öle mit stark grasgrünem, russische mit bläulichem Schimmer, der besonders gut an einem Tropfen auf schwarzem Glanzpapier zu beobachten ist; entschleimte Mineralöle und fette Öle erscheinen bei dieser Probe grünlichschwarz bis tief-schwarz.

Öle, welche erhebliche Mengen Destillationsrückstände enthalten und nicht über Fuller- oder Floridaerde (Aluminiummagnesiumhydro-silicat) filtriert wurden, sind undurchsichtig und braun- bis grünschwärz im auffallenden Lichte, z. B. Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, Bergwerks- und sonstige Kleinbahnöle. Sämtliche Maschinenöle sind destilliert und im Reagensglas, sofern sie raffiniert sind, immer durchsichtig, als Destillate oft kaum durchscheinend.

**Geruch.** Der für den Kenner oft charakteristische Geruch der Öle wird im Reagensglas bzw. in der Probeflasche, in Zweifelsfällen durch Zerreiben eines oder einiger Tropfen auf der Handfläche festgestellt.

**Konsistenz.** Folgende Unterschiede der Konsistenz sind ungefähr nach dem Augenschein wahrzunehmen:

- dünnflüssig oder petroleumartig,
- wenig zähflüssig oder spindelölartig,
- mäßig zähflüssig, entsprechend leichten Maschinenölen,
- zähflüssig, entsprechend schweren Maschinenölen,

dickflüssig, entsprechend flüssigen Zylinderölen,  
salbenartig (dünn- oder dicksalbenartig),  
schmalzartig,  
butterartig,  
talgartig.

Dampfzylinderöle, bei denen Bewegungen und Temperaturschwankungen vor der Prüfung öfter recht wechselnde Konsistenz veranlassen, werden wie folgt geprüft:

Die Öle werden im 15 mm weiten Reagensglas 3 cm hoch aufgefüllt, 10 min im kochenden Wasserbad erwärmt und dann noch 1 h unter Vermeidung von Bewegung im Wasserbad von 20° belassen. Die Prüfung der Konsistenz geschieht durch Neigen des Probeglasses. Für zolltechnische Zwecke (Feststellung der Tara) ist ein kalibriertes Standglas von 40 mm lichter Weite und 60 mm Höhe bis zu 30 mm mit Öl zu füllen. Ist die Oberfläche des 1 h lang auf +15° gehaltenen Öls nach 2 min langem Umkehren des Glases unverändert, so ist das Öl als salbenartig, sonst als flüssig zu bezeichnen.

Kautschukhaltige Öle (S. 503) verraten sich häufig durch ihre fadenziehende Beschaffenheit beim Ablaufen vom Glasstab oder beim Proben zwischen den Fingern; auch Zusätze von Seifen können die gleiche Erscheinung hervorrufen. Nur wenn diese nach dem Zersetzen der etwa vorhandenen Seifen bestehen bleibt, ist die Gegenwart von Kautschuk anzunehmen.

Die Fettfleckprobe (Keßler, a. a. O.) ist ein einfaches Mittel zur schnellen Feststellung größerer Unterschiede in der Beschaffenheit der Schmiermittel. Auf ein Stück gehärtetes, nicht zu starkes Filtrierpapier gibt man einen Tropfen Öl mit Hilfe eines dünnen Glasstabes, ohne den Tropfen auf dem Papier zu verreiben, von dünnflüssigen Ölen bei Zimmerwärme, bei dickeren Ölen nach vorherigem Anwärmen, und legt in diesem Falle das Papier warm. Bei reinen Ölen, Destillaten wie Raffinaten, ist der Fleck von ganz gleichmäßiger Farbe und, gegen das Licht gehalten, gleichmäßig durchscheinend. Ein dunkler, nicht durchscheinender Punkt in der Mitte, von der Größe des aufgegebenen Tropfens, deutet auf grobe Verunreinigungen. Ein schwarzglänzender Punkt im Fleck läßt auf Pech und Hartasphalt schließen, ein großer, gegen den Rand hin verschwommener Punkt auf Weichasphalt. Drei Zonen in dem Fettfleck, die nach außen heller werden, deuten auf gemischte Öle.

Trübungen durch feste Teilchen. Breitete man das Öl in dünner Schicht auf einer Glasscheibe aus, so sind häufig kleine Teilchen bemerkbar, die in der Wärme schmelzen. Sie rühren von Paraffin oder Erdwachs her, die als natürliche Bestandteile des Öls vorkommen. Diese durch feste Kohlenwasserstoffe hervorgerufenen Trübungen unterscheiden sich von den nachstehend angegebenen dadurch, daß beim Anwärmen des Öls auf 40 bis 50° die Trübung verschwindet und nach dem Erkalten allmählich wiederkehrt.

Durch Wasser bedingte Trübungen entstehen schon durch sehr geringe Wassermengen; sie verschwinden beim Erwärmen unter Bil-

dung sichtbarer Wassertropfen am Boden oder an den Seitenwänden des Glases und kehren nach dem Erkalten, wenn bis zum Verschwinden des Schaumes erhitzt wurde, nicht wieder. Wasserhaltige Öle schäumen stark beim Erhitzen und verursachen bei größeren Wasserzusätzen das als „Stoßen“ bezeichnete Geräusch (S. 340).

Mechanische Verunreinigungen, wie Strohteilchen, Spundfasern usw., welche man bei hellen Ölen schon in der Probeflasche oder beim Umgießen erkennt, lassen sich in dunklen Ölen beim Durchgießen einer genügenden Menge, z. B. 250 ccm Öl, durch ein Sieb von  $\frac{1}{3}$  mm Maschenweite erkennen. Bestimmung S. 341.

### Spezifisches Gewicht.

Bestimmung und Bedeutung dieser Konstante siehe S. 330. Für Schmierzwecke zieht man Öle mit niedrigem spez. Gewicht vor, da für den Schmiervorgang nur das Volumen des vorhandenen Öls, nicht aber sein Gewicht maßgebend ist, die Öle aber nach Gewicht verkauft werden, so daß der Nutzinhalt von 1 kg Öl bei niedrigem spez. Gewicht ein größerer ist als bei höherer Dichte.

Nach Mendelejeff sind folgende Temperaturkorrekturen für die spez. Gewichte bei hochsiedenden russischen Petroleumdestillaten verschiedener Siedegrenzen anzubringen:

Tabelle 23.

Für spez. Gewicht	Korrekturen für 1° Temperaturunterschied	Für spez. Gewicht	Korrekturen für 1° Temperaturunterschied
von 0,860 bis 0,865	0,000 700	von 0,890 bis 0,895	0,000 650
„ 0,865 „ 0,870	0,000 692	„ 0,895 „ 0,900	0,000 640
„ 0,870 „ 0,875	0,000 685	„ 0,900 „ 0,905	0,000 630
„ 0,875 „ 0,880	0,000 677	„ 0,905 „ 0,910	0,000 620
„ 0,880 „ 0,885	0,000 670	„ 0,910 „ 0,920	0,000 600
„ 0,885 „ 0,890	0,000 660		

### Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ).

Bestimmung S. 335f.

Die Werte für  $\alpha$  betragen bei schweren, zähflüssigen Mineralmaschinen- und Wagenölen ( $d > 0,908$ ) zwischen  $+20^\circ$  und  $+78^\circ$ : 0,00070 bis 0,00072, steigend mit der Temperatur wie bei sonstigen homogenen Flüssigkeiten. Bei Ölen, die unter  $20^\circ$  feste Vaseline- oder Pechteilchen enthalten, ist unter  $20^\circ$  infolge Schmelzung der festen Teile  $\alpha$  höher als bei den anderen ganz homogenflüssigen Ölen, nämlich 0,00075 bis 0,00081; bei diesen Ölen sinkt  $\alpha$  zunächst mit steigender Temperatur bis zur vollständigen Verflüssigung aller schmelzbaren Teile, um dann mit steigender Temperatur wieder zu wachsen.

Das Paraffin erleidet beim Schmelzen größere Ausdehnung als die flüssigen Ölteilchen, daher sind die spez. Gewichte und die Flüssigkeitsgrade der völlig flüssigen Auflösungen von Paraffin in anderen Ölen niedriger als die entsprechenden Werte der ursprünglichen Öle. Auflösungen von 1 bis  $1\frac{1}{2}\%$  Paraffin in paraffinarmen russischen Ölen

verringern den Flüssigkeitsgrad um 10 bis 15%, das spez. Gewicht um 0,001 bis 0,003.

Bei leichtflüssigen, zum Schmieren leichtgehender Teile, z. B. von Spindeln, kleinen Dynamos usw., benutzten Ölen ( $d < 0,905$  bei  $15^\circ$ ) ist  $\alpha$  höher als bei schweren Maschinenölen, nämlich 0,00072 bis 0,00076 zwischen  $20$  und  $78^\circ$ . Für rumänische Erdölresiduen ist nach Singer  $\alpha = 0,00073$  bis  $0,00079$ .

$\alpha$  ist bei Mineralölen verschiedener Herkunft, aber gleicher Zähigkeit erheblich verschieden, was den Unterschieden der chemischen Zusammensetzung entspricht; ferner läßt die erwähnte Änderung von  $\alpha$  beim Erhitzen der Öle leicht schmelzbare Paraffin- oder Pechteilchen erkennen.

Die Korrektur für die Umrechnung des spez. Gewichts von einer gegebenen Temperatur auf eine höhere oder niedere berechnet sich nach der Formel  $d_2 = d_1 \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2}$ ; sie beträgt, für technische Berechnungen genügend genau, für  $1^\circ \alpha \times$  spez. Gewicht, bei flüssigen Mineralschmierölen für je  $1^\circ$  0,00063 bis 0,00072 oder etwa 0,00068 im Mittel, für vaselineartige, sehr schwerflüssige Zylinderöle ( $\alpha$  0,000777 bis 0,000876) im Mittel 0,00075.

### Zähigkeit (Viscosität).

Wie S. 445 gezeigt wurde, ist die Zähigkeit die wichtigste, im Laboratorium leicht zu bestimmende, dynamische Konstante der Mineral-schmieröle. Die praktischen Erfahrungen an den verschiedenen Betriebsmaschinen haben gelehrt, welche Zähigkeitswerte etwa für die verschiedenen Verwendungszwecke in Betracht kommen (siehe S. 449).

#### Handelstechnische Bestimmung mittels Viscosimeter.

Da die gläsernen Capillarzähigkeitsmesser (siehe S. 465) leicht zerbrechliche und etwas mühevoll zu eichende Ausflußröhren erfordern, deren Ersatz mit Kosten, Zeit und Mühen verbunden ist, hat man schon vor 40 Jahren in allen sog. Kulturstaaten für die Viscositätsprüfung der Mineralöle stabilere, etwas leichter zu handhabende Metallviscosimeter eingeführt, auf denen die Ausflußzeiten der Öle als Quotienten, bezogen auf Wasser von  $20^\circ = 1$ , miteinander verglichen werden. Diese Viscosimeter gestatten nicht, unmittelbar die absolute innere Reibung oder spez. Zähigkeit zu ermitteln, sondern nur eine gewisse in der Technik zwar üblich gewordene, aber den wirklichen Viscositätszahlen wenig entsprechende Vergleichung der Viscosität der Öle.

Die gebräuchlichen Viscosimeter der Praxis haben im Hinblick auf das Poisseuillesche Ausflußgesetz zu kurze Röhrenlänge und zu großen Capillardurchmesser, sie liefern deshalb keine absoluten, sondern nur unter sich bedingt vergleichbare Zähigkeitswerte. Durch die Ubbelohdesche Umrechnungsformel kann man auch annähernd aus den Englergraden die wirkliche Zähigkeit berechnen. Es ist wünschenswert, die Zähigkeit allgemein als absolute Zähigkeit  $[\eta]$ , ausgedrückt

im C. G. S.-System oder als spez. Zähigkeit ( $\eta$ ), bezogen auf Wasser von  $0^\circ = 1$ , oder von  $20^\circ = 1$ , anzugeben. Die in der Technik und im Handel seit über 30 Jahren gebräuchlichen Englergrade, die bei ihrer Verwertung zu hydrodynamischen Untersuchungen zu Irrtümern Anlaß geben, sollten daher durch die absolute oder spezifische Zähigkeit ersetzt werden. Die Umrechnung erfolgt nach folgender Formel von Ubbelohde:

$$(\eta) = (4,072 E - 3,518/E) s;$$

darin bedeutet ( $\eta$ ) die spez. Zähigkeit, bezogen auf Wasser von  $0^\circ = 1$ , E den Englergrad, s das spez. Gewicht bei der Versuchstemperatur. Nach Holde sind die so erhaltenen Werte für ( $\eta$ ) um 4,2% zu erhöhen. Die absolute Zähigkeit  $[\eta]$  berechnet sich aus der auf Wasser von  $0^\circ$  bezogenen spez. Zähigkeit ( $\eta$ ) nach der Formel:

$$[\eta] = (\eta) \cdot 0,01797.$$

Die Formen der in den verschiedenen Ländern benutzten Viscosimeter sind recht mannigfaltig; so ist in Deutschland, Österreich, Ungarn, Polen, Tschecho-Slowakei und Rußland der Englerapparat, in England das Redwoodsche Viscosimeter in Gebrauch, während in den Vereinigten Staaten dasjenige von Saybolt als Normalapparat dient; die Nobelwerke in Baku benutzten neben dem Englerapparat den Lamansky-Nobel-Apparat. Eine Verbesserung der bisherigen Apparate erstrebt das Viscosimeter von Holde (siehe S. 461). Die Vorzüge der gläsernen Capillarviscosimeter bestehen darin, daß sie zur Zeit bedeutend billiger sind als Metallviscosimeter, nur sehr kleine Mengen Öl (8 bis 10 ccm) benötigen und unmittelbar die spez. und absoluten Zähigkeiten aus den Fließzeiten zu berechnen gestatten; sie werden daher neuerdings auch in steigendem Maße benutzt.

### 1. Englersches Viscosimeter.

Vom Englerapparat bestehen verschiedene Typen, die aber in den Grundabmessungen des Ausflußgefäßes und Ausflußröhrchens übereinstimmen, also sich nur in der Anordnung der Heizbäder usw. voneinander unterscheiden. Fig. 45 zeigt die von Holde eingeführte Anordnung des Englerapparates mit geschlossenem Heizbad B. Das Ausflußgefäß A wird bis zu den an den Seitenwänden befindlichen Markenspitzen mit dem Probeöl gefüllt, während das früher aus Platin gefertigte Ausflußröhrchen mit dem hölzernen, durch den Deckel geführten Stift C verschlossen wird. Durch das Wasserbad B wird die Temperatur des Probeöls mittels des Kranzbrenners oder Zugießen von warmem oder gekühltem Wasser reguliert. Mittels des Meßkolbens (Marken bei 100 und 200 ccm) wird das ausfließende Öl bzw. Wasser aufgefangen.

Die auf dem Apparat bestimmte Zähflüssigkeit (Englergrad genannt) wird durch den Quotient aus Ausflußzeit von 200 ccm Öl bei der Versuchstemperatur und derjenigen von 200 ccm Wasser bei  $20^\circ$  ausgedrückt. Die Ausflußzeit von 200 ccm läßt sich auch aus derjenigen von 50 oder 100 ccm berechnen, wenn bei zu zähflüssigen Ölen Zeit gespart werden soll.

Bei Temperaturen bis  $100^\circ$  benutzt man als Heizflüssigkeit Wasser, bei noch höherer Temperatur Xylol, Anilin usw. Öl darf bei Temperaturen über  $90^\circ$  als Badflüssigkeit nicht benutzt werden, da leicht Überhitzungen des Ausflußröhrchens stattfinden. Durch Einblasen von Luft bei *a* durch ein Kranzrohr mittels eines Handgebläses (siehe Fig. 50) wird der Temperatenausgleich befördert.

Um bei  $100^\circ$  (siedendes Wasser) von den Schwankungen des Barometerstandes unabhängig zu sein, läßt man den Dampf des siedenden Wassers durch den auf eine der Tüllen des Bades gesetzten Druckregler (Fig. 51), bestehend aus einem in Quecksilber tauchenden Rohr, streichen, indem man die Eintauchtiefe des Schenkels im Quecksilber mißt. Das Bad muß etwas über  $100^\circ$  heiß werden, etwa  $100,5$  bis  $100,75^\circ$ , damit das Öl in *A*  $100^\circ$  annimmt.

Für Versuche über  $100^\circ$ , die allerdings nur selten vorkommen, benutzt man als Siedeflüssigkeiten Toluol (Kp.  $111^\circ$ ), Xylol ( $134^\circ$ ), Anilin ( $184^\circ$ ), Nitrobenzol ( $209^\circ$ ).

Gemäß einer Vereinbarung zwischen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg, dem Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem und der Badischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe

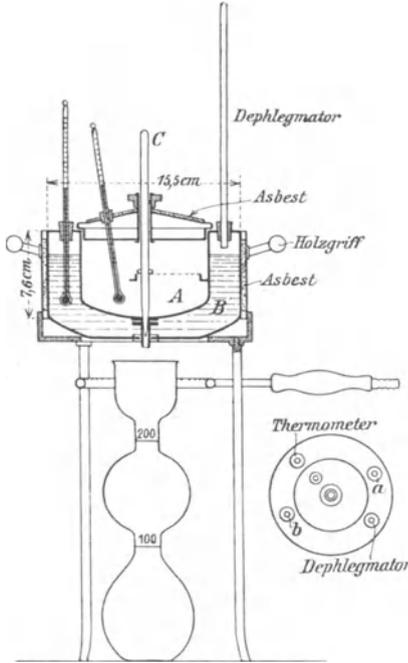


Fig. 45. Viscosimeter Engler-Holde.

(Chem.-Ztg. 31, 441; 1907) gelten für die Prüfung von Englerschen Zähigkeitsmessern bezüglich der Abmessungen und der Eichung mit Wasser nachfolgende Bestimmungen:

#### Abmessungen und deren Fehlergrenzen (Fig. 46).

Für das innen vergoldete Gefäß <i>G</i> :		Fehlergrenze
Weite (innerer Durchmesser) . . . . .	106 mm	$\pm 1,0$ mm
Höhe des zylindrischen Teiles unterhalb der Markenspitzen <i>m</i> . . . . .	25 "	$\pm 1,0$ "
Höhe der Markenspitzen über der unteren Röhrchenmündung . . . . .	52 "	$\pm 0,5$ "
Für das Ausflußröhrchen <i>A</i> :		
Länge . . . . .	20 mm	$\pm 0,1$ mm
Weite (innerer Durchmesser) oben . . . . .	2,9 "	$\pm 0,02$ "
" " " unten . . . . .	2,8 "	$\pm 0,02$ "
Der aus dem äußeren Gefäß unten hervorragende Teil des Röhrchens: Höhe . . . . .	3,0 "	$\pm 0,3$ "
Breite . . . . .	4,5 "	$\pm 0,2$ "

Das Ausflußröhrchen sollte früher ganz aus Platin hergestellt oder bloß mit einer genügend starken Platineinlage versehen sein. Die Innenwand des Röhrchens muß glatt und darf nicht wellig sein.

Das Viscosimetergefäß muß innen stark vergoldet sein. (Wo in der Regel säurefreie Mineralöle geprüft werden, dürften unvergoldete Messinggefäße und Röhrchen genügen.)

Ausflußzeit von 200 ccm Wasser bei 20°.

Dieser Wert wird von Zeit zu Zeit (etwa alle 6 Monate), insbesondere bei etwaigen Störungen, kontrolliert.

Das innere Gefäß und das Ausflußröhrchen werden mit Äthyläther oder Petroläther, dann wiederholt mit Alkohol und zuletzt mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Hierauf werden durch Regulierung der Stellschrauben am Untersatz des Apparates die drei Markenspitzen in eine Horizontalebene gebracht. Der Verschlusstift für die Wassereichungen darf nur zur Prüfung des Apparates mit Wasser dienen und vorher nicht mit Öl in Berührung gekommen sein. Man füllt das innere Gefäß

mit destilliertem Wasser von 20° bis zu den Markenspitzen. Mittels des Wasserbades *B* hält man die Temperatur des Wassers in *A* auf 20°. Alsdann füllt man durch wiederholtes Lüften des Verschlusstiftes das Ausflußröhrchen ganz mit Wasser und benetzt die Fläche der unteren Mündung gehörig, so daß ein Tropfen hängen bleibt, der die ganze Fläche bedeckt. Hierauf lüftet man den Verschlusstift

und bestimmt mittels eines genauen,  $\frac{1}{5}$  s anzeigenden Chronoskops bei völlig ruhiger Wasseroberfläche die Ausflußzeit von 200 ccm Wasser. Der Versuch ist mehrfach zu wiederholen. Wenn drei, höchstens 0,5 s voneinander abweichende Ergebnisse vorliegen und die Werte nicht fortschreitend abnehmen, gilt die erste Versuchsreihe als beendet.

Nunmehr wird der Apparat nochmals wie zuvor gereinigt und die Versuchsreihe wiederholt. Ergibt sich eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ersten Reihe, so sind weitere Versuche unnötig, andernfalls sind sie bis zur Erzielung konstanter Ausflußzeiten fortzusetzen. Aus den 6 Werten der letzten Versuchsreihe wird die mittlere Ausflußzeit des Wassers (Eichwert) gebildet und auf 0,2 s abgerundet. Bei richtig gebauten Apparaten muß diese zwischen 50 und 52 s liegen. Der Arbeitsraum soll nicht zu warm sein.

Die Thermometer müssen nach den Prüfungsbestimmungen für Thermometer vom 25. Januar 1898 (Zentralblatt für das Deutsche Reich Nr. 6 vom 11. 2. 98) geprüft sein. Die Meßkolben sollen nur eine Marke bei 200 ccm haben, der Gesamthalt soll mindestens 260 ccm bei geeigneter Höhe (höchstens 23 cm) betragen. Man benutzt, wie später zur Prüfung von Ölen, völlig getrocknete Kolben, die auf Einguß geeicht sind (s. Bd. I, S. 57).

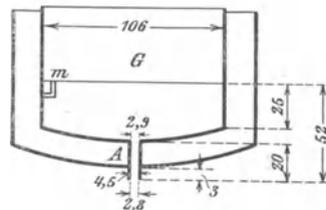


Fig. 46. Abmessungen des Engler-Viscosimeters.

## Ausflußzeit der Öle.

Das Öl wird genau bis zu den Markenspitzen des gereinigten Apparates eingefüllt, bei höheren Temperaturen ist die Niveaueinstellung erst vorzunehmen, nachdem das Probeöl annähernd die Versuchstemperatur erreicht hat. Helle Öle, die mechanische Verunreinigungen enthalten, und alle dunklen Öle sind vor der Einfüllung durch ein Sieb von 0,3 mm Maschenweite zu gießen, dickflüssige Öle nach schwacher Anwärmung. Wasserhaltige Öle sind vor dem Versuch durch Schütteln mit Chlorcalcium in der Wärme und Filtration zu entwässern.

Vor Einfüllung des bei höheren Wärmegraden auf einige Grade über die Versuchstemperatur angewärmten Öls ist das Bad so anzuhetzen, daß das Öl möglichst schnell auf die gewünschte Versuchstemperatur kommt. Durch Rühren des Versuchöls mit dem Thermometer, Drehen des Deckels und Bewegen des Wassers im Bade mit dem Luftrührer, sowie durch Lüften des Deckels oder Zugabe von kaltem Wasser zum Bade wird die Temperatur geregelt.

Nach Regelung der Temperatur des Öls setzt man den Meßkolben zentriert unter die Ausflußöffnung und lüftet nunmehr den Verschlußstift unter gleichzeitigem Ingangsetzen des Uhrwerks. Während des Ausfließens sorgt man durch Erwärmung mit dem Kranzbrenner oder durch Zugießen von kaltem Wasser zum Wasserbad für konstante Temperatur im Öl.

! Sobald das ausfließende Öl die Marke 200 ccm am Meßkolben erreicht hat, wird das Laufwerk der Uhr gestoppt.

Sind nur Bestimmungen bei 1 oder 2 Wärmegraden auszuführen, so werden für jeden Grad je zwei Bestimmungen ausgeführt, aus welchen das Mittel gebildet wird. Sonst werden zwischen 20 und 50° wenigstens fünf, zwischen 20 und 150° wenigstens sechs Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse zu einer Kurve vereinigt werden; aus letzterer werden die Ausflußzeiten für die gewünschten Wärmegrade entnommen. Die Übereinstimmung der Versuche ist eine gute. Bis zu 50° betragen die Abweichungen der Einzelversuche vom Mittel für leichtflüssige und schwerflüssige Öle  $\pm 0,5\%$ , für schwere Maschinenöle bis zu 1,6%, für Zylinderöle bis zu 3,5%. Auf verschiedenen Englerapparaten gibt das gleiche Öl bei 50° Abweichungen bis 2,5%. Öle, die bei normaler Wärme der Lager benutzt werden (Spindelöle, Maschinenöle, Wagenöle), prüft man in der Regel bei 20 und 50°, selten bei 30 und 40°, Zylinderöle bei 50 und 100°.

Bei Heißdampfzylinderölen, die oft Temperaturen bis zu 300° und darüber ausgesetzt sind, werden ganz vereinzelt Zähigkeitsbestimmungen bei 180, 200° usw. verlangt. Tatsächlich ist die Bestimmung bei 50 und 100° im allgemeinen ausreichend, da die Unterschiede in den Zähigkeiten der einzelnen Öle bei höheren Wärmegraden zu gering werden. Für Versuche bei 180°, 200° usw. ist zweckmäßig ein hartgöteter Apparat (Fig. 45) mit Dampfbad für Anilin (180°), Nitrobenzol (200°) oder Naphthalinfüllung zu benutzen. Die Temperatur

des Probeöls hält sich wegen der Wärmeausstrahlungen natürlich etwas tiefer als diejenige des Bades und ist auch durch mehr oder weniger starkes Siedenlassen des Bades abzustimmen. Da bei sehr hohen Temperaturen selbst die dickflüssigen Zylinderöle auf dem gewöhnlichen Englerapparat keine schärferen Unterschiede in der Zähigkeit mehr zeigen, hat Ubbelohde für solche Bestimmungen im Anschluß an einen Vorschlag Englers einen Apparat mit engerer und längerer Ausflußcapillare und selbsttätiger Einstellung des Ölniveaus durch Überlauf konstruiert (Bezugsquelle Sommer & Runge, Berlin-Friedenau). Die auf diesem Apparat bestimmten Viscositäten sind nicht ohne weiteres mit den im Englerapparat gefundenen zu vergleichen.

Bestimmung der Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bei normaler Auffüllung.

Dem Hauptübelstand des Englerapparates, der oft sehr zeitraubenden Dauer des Ausfließens von 200 ccm Öl, begegnet man dadurch, daß man die Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bestimmt und aus dieser durch empirisch ermittelte Umrechnungskoeffizienten die vorgeschriebene Ausflußzeit von 200 ccm berechnet. Man hat die Ausflußzeiten von 20 ccm mit 11,95, von 50 ccm mit 5,03, diejenigen von 100 ccm mit 2,353 zu multiplizieren, um die Ausflußzeiten von 200 ccm zu erhalten. Diese Beziehung gilt für alle Öle, von welchen 200 ccm wenigstens 3 min bei der Versuchstemperatur fließen, d. h. die den Englergrad  $> 5$  haben. Als Meßgefäße werden die in Fig. 45 und 47 abgebildeten Kolben benutzt.

Aus den Ubbelohdeschen Tabellen zum Englerschen Viscosimeter (Verlag S. Hirzel, Leipzig) kann man für die bei 50, 100 und 200 ccm beobachteten Ausflußzeiten (bei einem Wasserwert von 50 bis 52) direkt den Englergrad entnehmen.

#### Ausflußzeit bei kleinerer Anfangsauffüllung.

Wenn die zu den üblichen Versuchen erforderlichen Ölmengen von wenigstens 240 ccm fehlen, kann man sich der abgekürzten Viscositätsbestimmung bedienen, indem man eine kleinere, vor dem Versuch auf 20° erwärmte Ölmenge in den Englerschen Apparat einfüllt und die Ausflußzeit von 20 ccm Öl unter Verwendung geeigneter Meßzylinder bestimmt. Das Bad des Apparates bringt man vor Einfüllung des Probeöls gleichfalls auf die erforderliche Versuchstemperatur. Statt der Ausflußzeit von 20 ccm und des Auffüllungsvolumens von 45 ccm kann man auch andere Volumina für die Auffüllung und Bestimmung der Ausflußzeit wählen, nachdem man durch Vergleichsversuche an verschiedenen Ölen die Umrechnungskoeffizienten für die Ermittlung der Ausflußzeit von 200 ccm festgestellt hat.

#### Umrechnungskoeffizienten:

bei Anfangsauffüllung von . . .	25	45	45	50	60	120 ccm
und Ausflußmenge von . . . .	10	20	25	40	50	100 „
für die Ausflußzeit von 200 ccm	13	7,25	5,55	3,62	2,79	1,65

Bestimmung mittels Zehntelgefäß nach Ubbelohde  
(K. Scheel, Petrol. 12, 873; 1917).

Das von der Firma Sommer & Runge gebaute Viscosimeter mit Zehntelgefäß (Fig. 47) gestattet, mit 30 ccm Öl zu arbeiten. Im Boden des nach Englers Vorschrift gebauten Gefäßes *A* befindet sich eine mit Gewinde versehene Vertiefung, in welche nach Bedarf ein engeres Gefäß *A'* eingeschraubt werden kann, dessen Querschnitt gleich  $\frac{1}{10}$  desjenigen des Hauptgefäßes ist. In dem Zehntelgefäß gibt eine einzelne

Spitzenmarke, an Stelle der drei Marken im Hauptgefäß, die Füllhöhe an.

Der Verschlußstab ist unten mit einer Kugel versehen, welche durch das Eigengewicht des Stabes in eine passende Kugelenkung oberhalb des Ausflußröhrchens gedrückt wird. Öffnet man den Verschluß durch Anheben des Stabes, so wird der Stab durch eine am Fiberknopf des Deckels angebrachte Feder in solcher Höhe festgehalten, daß sich die Kugel über der Öloberfläche befindet. Bei Ermittlung der Zähigkeit eines Öls mittels des weiten Gefäßes wird in der üblichen Weise verfahren. Bei Benutzung des Zehntelgefäßes wird *A* gleich dem äußeren Gefäß *B* mit einer passend temperierten Badflüssigkeit angefüllt.

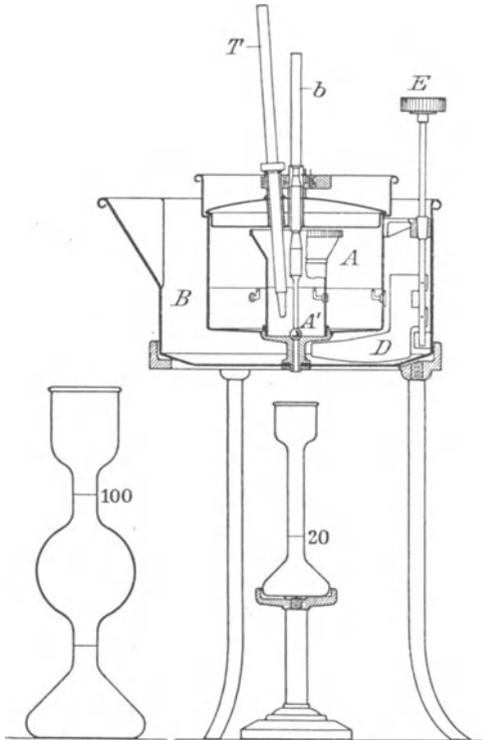


Fig. 47. Viscosimeter mit Zehntelgefäß.

Die Abmessungen des Hauptgefäßes und des Ausflußröhrchens entsprechen den amtlichen Eichvorschriften für das Englersche Viscosimeter (S. 456). Die Abmessungen des Zehntelgefäßes weichen in Rücksicht auf die im Verhältnis zu seinem Inhalt großen Volumina des Thermometers und des Verschlußstiftes etwas von den Werten ab, welche aus den Abmessungen des Hauptgefäßes abgeleitet sind. Es sollen betragen: die Weite (innerer Durchmesser) des Zehntelgefäßes 33,8 mm, die Höhe der Markenspitze über der unteren Röhrchenmündung 52,5 mm. Werden diese Abmessungen eingehalten, so liefern nach den Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bei jeder Temperatur Hauptgefäß und Zehntelgefäß unter Zugrundelegung der Wasseraus-

flußzeiten für 200 bzw. 20 ccm gleiche Werte für den Englergrad eines Öles. Die Wasserausflußzeiten, die insbesondere für das Zehntelgefäß schwierig mit genügender Genauigkeit zu messen sind, werden bei der Prüfung des Apparates in der Reichsanstalt ermittelt.

Umrechnung der auf anderen Viscosimetern bestimmten Zähigkeiten auf Englergrade (siehe S. 455, 462). Beschreibung dieser Apparate siehe Holde, S. 33 bis 38.

Zähigkeit nach Lamansky-Nobel = (1,13 bis 1,18) · E, für zähflüssige Öle (1,20 bis 1,26) · E.

Für die Umrechnung der Ausflußzeiten des Redwoodapparates ( $\tau_r$ ) und des Sayboltviscosimeters ( $\tau_s$ ) auf den Englergrad E gibt Meißner (Chem. Umsch. 19, 30; 1912; 20, 123; 1913) folgende Formeln an:

$$\tau_r = 192,2 k \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{0,01624}{k^2}} \right)$$

$$\tau_s = 228,7 k \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{0,01309}{k^2}} \right)$$

$$k = 0,08019 E - 0,07013 \cdot \frac{1}{E}$$

Diese etwas umständlich zu handhabenden Formeln hat W. Manasse (persönliche Mitteilung) in folgende angenäherte Form gebracht:

$$E = 30,750 \cdot \text{sec. Redwood} = 36,545 \cdot \text{sec. Saybolt.}$$

Nur für die niederen Englergrade kommen nach diesen Formeln etwas größere Abweichungen vor, während von  $E = 5$  ab die Zahlen recht gut stimmen, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 23 a.

E	sec. Redwood berechnet nach		sec. Saybolt berechnet nach	
	Meissner	Manasse	Meissner	Manasse
1	26,503	30,750	28,57	36,545
2	58,44	61,50	67,46	73,090
5	152,67	153,75	180,77	182,73
10	307,50	307,50	365,45	365,45
20	616,13	615,0	732,93	730,90

## 2. Metallviscosimeter von Holde.

Das Englersche Viscosimeter hat trotz der seit seinem Bestehen zahlreich daran vorgenommenen Verbesserungen noch erhebliche, z. T. durch die Grundabmessungen bedingte Mängel in der wärmetechnischen Anordnung, dem sehr breiten Ölgefäß, das größere Ölmengen (wenigstens 250 ccm) erfordert und die Temperatureinstellung erschwert, und in der unbequemen Einstellung des Ölniveaus auf 3 Markenspitzen.

Das Ölgefäß des neuen Viscosimeters ist über halb so schmal, das Bad aber breiter, die Ausflußhöhe (80 mm) höher als beim Englerapparat. Die Auffüllung des Öles bis zu den Markenspitzen ist durch

das Überlaufrohr *d* ersetzt, wodurch erhebliche manuelle und wärmetechnische Vorteile erzielt sind. Der Kranzrührer *h* (Fig. 48/49) gestattet durch das Handgebläse *a* (Fig. 50) Rühren mit Luft im Wasserbad *B*<sup>1)</sup>. Für Versuche bei 100° dient, da alsdann mit siedendem Wasser in *B* gearbeitet wird, der mit Rückschlagventil versehene Druckregler *n* (Fig. 51). Dieser beruht darauf, daß durch das Quecksilber im Gefäß *o*, durch welches der Dampf aus *B* hindurchgehen muß, ein kleiner Überdruck entsteht, dessen Höhe man je nach dem herrschenden Barometerstand einstellt<sup>2)</sup>. Man erhält wegen der Wärmeausstrahlungen in *A* nur 100°, wenn das Wasser in *B* etwas über 100° siedet. Die Einfüllung des Öles in *A* geschieht mittels eines Trichters durch die Tülle im Deckel.

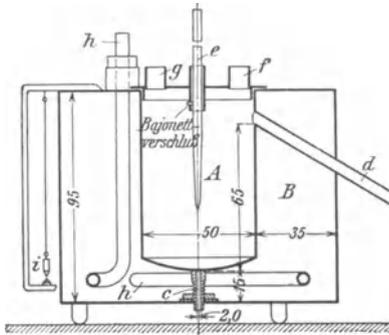


Fig. 48.

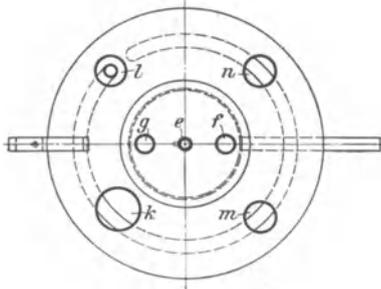


Fig. 49. Metallviscosimeter von Holde (Querschnitt und Grundriß).

gegenüber dem wirklichen  $[\eta]$  zu berechnen (siehe auch die Tabelle von K. Scheel in Petrol. 15, Nr. 9; 1919/20). Bei dünneren Ölen ( $[\eta] = 0,04$  bis  $0,22$  bzw.  $E = 1,3$ — $3,6$ ), wie sie als Schmieröle weniger in Frage kommen, sind die Abweichungen gegenüber den wirklichen Zähigkeiten höher.

Stehen nur 50 ccm Öl zur Verfügung, so kann man aus der Ausflußzeit von 25 ccm Öl bei dieser Auffüllung durch den Faktor

<sup>1)</sup> Der Rührer hat sich nicht als unbedingt nötig erwiesen, da die Wärmeströmungen im Wasserbad bei der zentrierten Anbringung des kreisförmigen Brenners zum Ausgleich der Temperaturen erfahrungsgemäß genügen.

<sup>2)</sup> Der Druckregler wird bei den neueren Apparaten so angebracht, daß Rohr *n* niedriger und kürzer gehalten ist und mit dem ebenfalls kürzer gehaltenen Rohr *o* dicht an die Asbestwand des Wasserbades anschließt.

Es werden die Ausflußzeiten von 25 und 50 oder 50 und 100 ccm Öl, oder bei sehr dünnen Ölen nur von 100 cm unter Benutzung der abgebildeten Meßkolben bestimmt, je nachdem das zu prüfende Öl dickflüssig oder dünnflüssig oder sehr dünnflüssig ist. sec. 100/50 ccm = 2,65; sec. 100/25 ccm = 5,91.

Für die Beziehungen zwischen  $s$  (sec/100 ccm Holde),  $E$  und  $[\eta]$  hat K. Scheel die nebenstehende Gleichung für  $E$  und die Gleichung:

$$[\eta] \cdot 10^2 = -2,73 + 0,110704 s$$

ermittelt, um die Werte von  $[\eta]$  bzw.  $[\eta] \cdot 10^2$ , d. h. ( $\eta$ ) bezogen auf Wasser von 20°, und  $E$  mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit (Fehler bei  $[\eta] > 0,24$  maximal 2,4 bis +2,7 %

Tabelle 24.  
(K. Scheel, Petrol. 15, Nr. 9. 1919/20).

Werte von  $E = 0,308 + 0,015\,475 \cdot s + 0,000\,000\,060\,7 \cdot s^2$   
(Ausflußmenge: 100 ccm).

Zehnersekunden	Einersekunden									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	0,93	0,94	0,96	0,97	0,99	1,00	1,02	1,04	1,05	1,07
50	1,08	1,10	1,11	1,13	1,14	1,16	1,18	1,19	1,21	1,22
60	1,24	1,25	1,27	1,28	1,30	1,31	1,33	1,35	1,36	1,38
70	1,39	1,41	1,42	1,44	1,45	1,47	1,48	1,50	1,52	1,53
80	1,55	1,56	1,58	1,59	1,61	1,62	1,64	1,65	1,67	1,69
90	1,70	1,72	1,73	1,75	1,76	1,78	1,79	1,81	1,83	1,83

Hundertersekunden	Zehnersekunden									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100	1,86	2,01	2,17	2,32	2,48	2,63	2,79	2,94	3,10	3,25
200	3,41	3,56	3,72	3,87	4,03	4,18	4,34	4,49	4,65	4,80
300	4,96	5,11	5,27	5,42	5,58	5,73	5,89	6,04	6,20	6,35
400	6,51	6,66	6,82	6,97	7,13	7,28	7,44	7,59	7,75	7,91
500	8,06	8,22	8,37	8,53	8,68	8,84	8,99	9,15	9,30	9,46
600	9,61	9,77	9,93	10,08	10,24	10,39	10,55	10,70	10,86	11,01
700	11,17	11,33	11,48	11,64	11,79	11,95	12,10	12,26	12,42	12,57
800	12,73	12,88	13,04	13,19	13,35	13,51	13,66	13,82	13,97	14,13
900	14,28	14,44	14,60	14,75	14,91	15,06	15,22	15,38	15,53	15,69
1000	15,8	16,0	16,2	16,3	16,5	16,6	16,8	16,9	17,1	17,2
1100	17,4	17,6	17,7	17,9	18,0	18,2	18,3	18,5	18,7	18,8
1200	19,0	19,1	19,3	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4
1300	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,3	21,5	21,6	21,8	21,9
1400	22,1	22,3	22,4	22,6	22,7	22,9	23,0	23,2	23,3	23,5
1500	23,7	23,8	24,0	24,1	24,3	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1
1600	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9	26,0	26,2	26,3	26,5	26,6
1700	26,8	26,9	27,1	27,3	27,4	27,6	27,7	27,9	28,0	28,2
1800	28,4	28,5	28,7	28,8	29,0	29,1	29,3	29,5	29,6	29,8
1900	29,9	30,1	30,2	30,4	30,6	30,7	30,9	31,0	31,2	31,3
2000	31,5	31,7	31,8	32,0	32,1	32,3	32,4	32,6	32,8	32,9
2100	33,1	33,2	33,4	33,5	33,7	33,9	34,0	34,2	34,3	34,5
2200	34,6	34,8	35,0	35,1	35,3	35,4	35,6	35,7	35,9	36,1
2300	36,2	36,4	36,5	36,7	36,9	37,0	37,2	37,3	37,5	37,6
2400	37,8	38,0	38,1	38,3	38,4	38,6	38,7	38,9	39,1	39,2
2500	39,4	39,5	39,7	39,8	40,0	40,2	40,3	40,5	40,6	40,8
2600	41,0	41,1	41,3	41,4	41,6	41,7	41,9	42,1	42,2	42,4
2700	42,5	42,7	42,8	43,0	43,2	43,3	43,5	43,6	43,8	44,0
2800	44,1	44,3	44,4	44,6	44,8	44,9	45,1	45,2	45,4	45,5
2900	45,7	45,9	46,0	46,2	46,3	46,5	46,6	46,8	47,0	47,1

Tausendersekunden	Hundertersekunden									
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
3000	47,3	48,9	50,4	52,0	53,6	56,2	55,8	58,4	60,0	61,6
4000	63,2	64,8	66,4	68,0	69,6	71,2	72,8	74,4	76,0	77,6

$100/25 \text{ cm} = 3,22$  bei 50 cm Auffüllung, ebenso bei Auffüllung von nur 25 cm und einer Ausflußmenge von 20 cm durch den Faktor Ausflußzeit  $100/20 \text{ cm} = 2,92$  die Ausflußzeiten von 100 cm für normale Auffüllung berechnen.

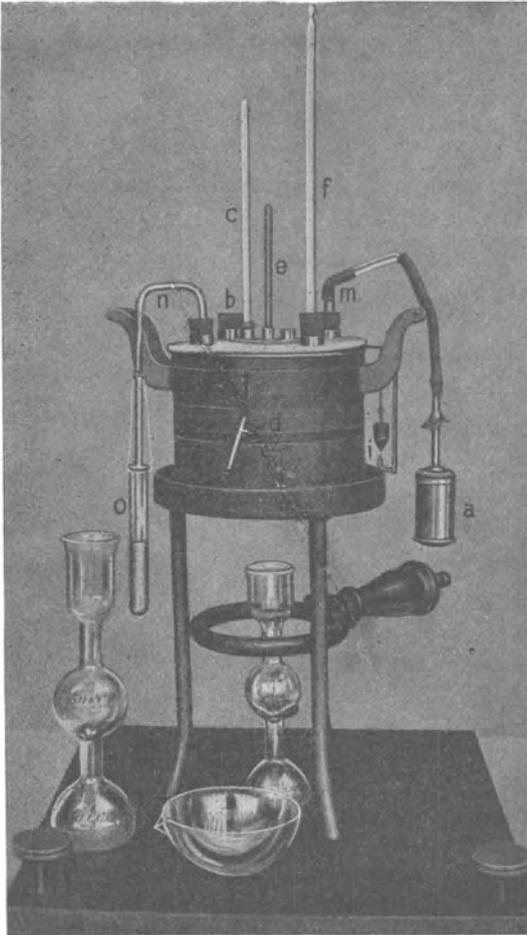


Fig. 50. Metallviscosimeter von Holde.

werden, indem man das Öl aus dem Gefäß *e* nach *g* zurückdrückt und die Zeit mißt, in welcher sich *g* von *d* bis *c* füllt.

**Form der Capillaren.** Die von Ubbelohde angegebene Form (Fig. 52) besitzt den Vorzug, daß der Einfluß des verschiedenen spez. Gewichts der Öle auf den Druck *p* ausgeschaltet ist, weil die Niveaudifferenz  $c d_1$  zu Beginn des Versuches dieselbe ist wie  $c_1 d$  zu Ende des Versuches.

**Eichung der Capillaren.** Nach Vorgang von J. Traube (Zeitschrift d. Ver. dtsh. Ing. 1885, 882) benutzt man zur Prüfung

#### Bestimmung der Zähigkeit mittels des Capillarzähigkeitsmessers.

Hat man weniger als 25 cm Öl zur Viscositätsbestimmung, oder will man unmittelbar die absolute oder spez. Zähigkeit ermitteln, so verwendet man den Capillarzähigkeitsmesser (Fig. 53).

Auf das in der Capillare *odep* befindliche Öl läßt man bei o einen konstanten Luftdruck (Wassersäule von 600 mm) durch die Druckvorrichtung *AB* einwirken und preßt dadurch das Öl durch den an *cd* (Fig. 52) sich anschließenden capillaren Teil; die Geschwindigkeit des durchfließenden Öls ergibt sich aus der Zeit, in welcher die Kugel *e* sich von der Marke  $d_1$  bis  $c_1$  füllt. Der Kontrollversuch kann durch Umschalten des Gummischlauchs von *o* nach *p* ausgeführt

verschieden zähflüssiger Öle eine ganze Reihe von Capillaren, von denen man die engeren direkt mit Wasser von 20° eicht, d. h. indem man die Ausflußzeit von Wasser von 20° auf dem Apparat in der nachstehend beschriebenen Weise bestimmt. Bei weiteren Capillaren, auf denen diese Bestimmung wegen zu kurzer Ausflußzeit (< 50 s) zu ungenau wäre, erfolgt die Eichung durch Ermittlung der Fließzeit verschiedener Öle, die mit steigender Weite der Capillare entsprechend zähflüssiger gewählt werden. Das Verhältnis der Ausflußzeiten dieser Öle zu derjenigen von Wasser von 20°, d. h. ihre auf Wasser von 20° bezogene Zähigkeit ( $\eta$ ) wird dadurch ermittelt, daß dies Verhältnis auf der drittengsten Capillare III unmittelbar bestimmt wird. Auf der nächsten Capillare IV wird aus der Ausflußzeit von Öl *a* durch Division mit der auf Capillare III gefundenen Zähigkeit

dieses Öles (bezogen auf Wasser von 20° = 1) die Ausflußzeit von Wasser von 20°, d. h. der Eichwert der Capillare gemäß der Formel

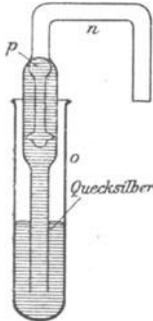


Fig. 51. Druckregler mit Rückschlagventil.

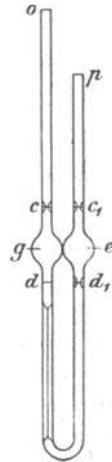


Fig. 52. Capillarenach Ubbelohde.

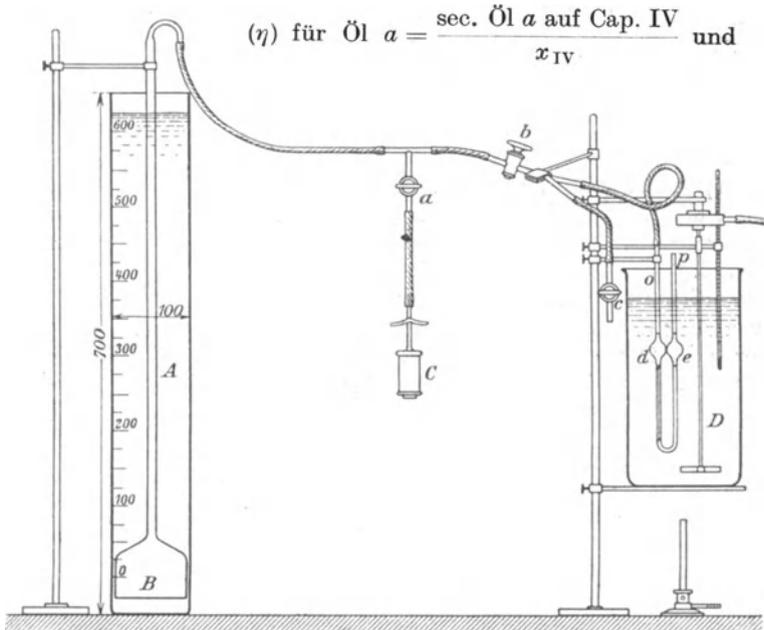


Fig. 53. Capillarzähigkeitsmesser Ubbelohde-Holde<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Verfertiger: Bleckmann & Burger, Berlin N 24.

$\alpha_{IV}$  (gesuchter Wasserwert von Capillare IV) =  $\frac{\text{sec. Öl } a}{(\eta) \text{ Öl } a}$  ermittelt. Entsprechend verfährt man mit dem Öl  $b$  bei Capillare V.

Druckapparat (Holde): Mittels des kleinen Handgebläses  $C$  wird vor Beginn des Versuchs bei geöffnetem Hahn  $a$  und geschlossenem Hahn  $b$  der Druck in dem umgekehrt aufgestellten Büchnertrichter  $B$  in dem mit Wasser gefüllten Zylinder  $A$  auf 600 mm Wassersäule eingestellt und Hahn  $a$  geschlossen. Der Druck ergibt sich aus der Niveaudifferenz des Wassers in  $A$  und  $B$ . Zum Messen dient eine auf dem Zylinder  $A$  angebrachte Millimeterteilung.

Füllen der Capillare: Man taucht das Ende  $o$  der Capillare in das in einem Schälchen befindliche Öl und saugt bei  $p$  so lange, bis das Öl den Schenkel  $o$  bis zur Biegung von  $p$  erfüllt, befestigt die Capillare mittels Gummischlauchs an dem mit den geschlossenen Hähnen  $b$  und  $c$  versehenen T-Stück und läßt sie in dem mit Rührer und Thermometer ausgestatteten Wasserbad  $D$  die Versuchstemperatur annehmen. Dunkle Öle oder helle Öle, die mechanische Verunreinigungen enthalten, werden vor dem Versuch gesiebt.

Messung der Fließzeit: Man öffnet den Hahn  $b$  und mißt an einer genau gehenden Sekundenuhr die Zeit, in welcher das Öl die Kugel  $e$  von  $d_1$  bis  $c_1$  füllt. Man schließt nach dem Stoppen der Uhr Hahn  $b$ , öffnet Hahn  $c$ , befestigt den Gummischlauch an dem Ende  $p$  der Capillare, schließt Hahn  $c$ , stellt den Druck wieder auf 600 mm ein, öffnet  $b$  und wiederholt den Versuch unter Messen der Zeit, in welcher sich Kugel  $g$  von  $d$  bis  $c$  füllt. Während des Überfließens des Öles von einer Kugel zur anderen bleibt der Druck von 600 mm praktisch konstant, weil die Änderung in  $B$  wegen des großen Querschnitts nur 0,75 bis 1 mm beim Fließen des Öles in der Capillare beträgt.

Temperaturregelung: Die Temperatur in  $D$  wird durch den Brenner, das Rührwerk und durch Zugießen von kaltem oder warmem Wasser geregelt. Bei hohen Temperaturen (über 90°) dient als Bad Paraffinöl.

Berechnung: Der Quotient aus der Fließzeit des Öles und dem Eichwert der Capillare ergibt die spez. Zähigkeit des Öles, bezogen auf Wasser von 20° = 1. Durch Multiplikation dieses Wertes mit der absoluten Zähigkeit des Wassers bei 20° = 0,01004 erhält man genau, oder durch Division mit 100 fast genau die absolute Zähigkeit des Öles.

Zur Berechnung des Englergrades aus der Ausflußzeit des Öles in der Kapillare dient folgende Formel von Ubbelohde:  $E = \frac{t}{a \cdot s \cdot 4,072}$ , darin bedeutet  $t$  Fließzeit des Öles in Sekunden,  $a$  den Eichwert der Capillare (Fließzeit von Wasser bei 20°),  $s$  das spez. Gewicht des Öles bei der Versuchstemperatur.

Zur Viscositätsbestimmung bei sehr zähflüssigen Produkten (z. B. Leim, Buchdruckfirnissen u. dgl.) benutzt man den Kugelfallapparat von Stange (siehe Holde, S. 13ff.).

### Adhäsionseigenschaften.

(Literatur: von Dallwitz-Wegener, Neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln. Verlag R. Oldenbourg, München und Berlin 1919, und Petrol. **16**, 250, 285 ff.; 1920.)

Wie S. 445 bereits angedeutet wurde, spielt bei der Beurteilung der Schmiermittel neben den sonstigen, ihre Schmiereignung kennzeichnenden physikalischen und chemischen Eigenschaften als ganz besonders wichtiges Moment die Schmierergiebigkeit eine Rolle, welche durch die capillaren Eigenschaften der Öle bedingt wird. Sie stellt das zur ausreichenden Schmierung erforderliche Schmiermittelminimum dar und ist von der Reinheit und Klarheit der Schmiermittel unabhängig. Nach Duffing hängt sie von der Kraft ab, mit der das Öl an der zu schmierenden Fläche haftet, also von der Feinheit des Ölfilms, der sich auf der zu schmierenden Fläche bildet. Zur Kennzeichnung dieser Adhäsionseigenschaften dienen folgende physikalische Konstanten: die capillare Steighöhe, der Randwinkel und die Oberflächenspannung.

#### a) Theorie.

Die Ausbreitung eines Öltropfens (III) auf einer Metallfläche I erfolgt in einem Gas II gemäß Fig. 54 in der Weise, daß auf das Teilchen  $m$  drei Oberflächenkräfte, Oberflächenspannungen einwirken, die Kraft  $\alpha_{12}$ , die das Teilchen über die Metalloberfläche ziehen und ausbreiten will, die Kraft  $\alpha_{13}$ , die das Teilchen in entgegengesetzter Richtung in das Innere des Tropfens ziehen will und die Oberflächenspannung  $\alpha_{23}$ , das ist die Kraft, welche das Teilchen in der Richtung der Oberfläche der Flüssigkeit zu ziehen sucht. Der Randwinkel  $\Theta$ , den die Flüssigkeitsoberfläche bei  $m$  mit der Metallfläche bildet, steht zu diesen Kräften in folgender Beziehung:

$$\cos \Theta = \frac{\alpha_{12} - \alpha_{13}}{\alpha_{23}}.$$

Je kleiner der Randwinkel ist, je größer also die Kraft  $(\alpha_{12} - \alpha_{13})$  gegenüber  $\alpha_{23}$  ist, um so mehr wird der Tropfen sich ausbreiten. Man hat deshalb, um möglichst ergiebig zu schmieren, ein Öl von möglichst kleiner Oberflächenspannung  $\alpha_{23}$  zu wählen, sowie ein Metall I, von einer kleinen Oberflächenspannung  $\alpha_{13}$  gegen das Öl und einer großen Oberflächenspannung  $\alpha_{12}$  gegen Luft oder das Gas II. Als Maß der Schmierergiebigkeit dient die Differenz:

$$\Delta = \alpha_{23} - (\alpha_{12} - \alpha_{13}) \text{ mg/mm.}$$

Wenn man auch die Werte  $\alpha_{12}$  und  $\alpha_{13}$  nicht unmittelbar bestimmen kann, so vermag man jedoch mit Hilfe der capillaren Steighöhe ihre Differenz zu ermitteln; es ist dann

$$\Delta = \frac{d \delta}{2} \left( \frac{2 \alpha_{23}}{d \delta} - h_d \right),$$

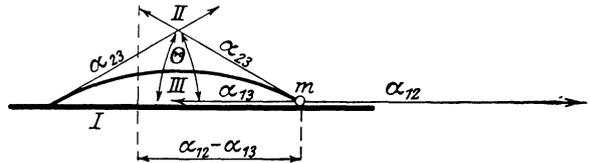


Fig. 54. Ausbreitung eines Öltropfens.

worin  $h_d$  die capillare Steighöhe in einem Spalt von  $d$  mm Weite bedeutet,  $\delta$  das spez. Gewicht des Öles. Hat man von einem Testöl  $a$  das zur gerade ausreichenden Schmierung erforderliche Schmiermittelminimum zu  $Q_a$  ermittelt, so ergibt sich für ein unbekanntes Öl  $n$ , daß sich die Schmiermittelminima etwa wie die dritten Potenzen der Differenzen  $\Delta$  verhalten:

$$Q_n = Q_a \left( \frac{\Delta_n}{\Delta_a} \right)^3.$$

### b) Oberflächenspannung $\alpha_{23}$ .

Zur Ermittlung der Oberflächenspannung  $\alpha_{23}$  des Öles gegenüber Luft oder einem anderen Gas haben sich folgende Methoden bewährt:



Fig. 55.  
Stalag-  
mometer.

#### 1. Bestimmung des Tropfengewichtes.

Während die gewöhnlichen Schmieröle auf Glas- oder Metallplatten zusammenhängende Überzüge bilden, zeigen schlechte Schmierprodukte, wie Anthrazenöle, Melasselösungen, Zellstofflaugen u. dgl., auf Platten Pfützenbildung. Dieser qualitative Unterschied guter und weniger brauchbarer Schmiermittel drückt sich auch in der Oberflächenspannung aus. Deren Ermittlung geschieht am einfachsten durch Bestimmung des Tropfengewichtes (Holde und Singalowsky, Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, I, 267; 1920) auf einer Traubeschen Tropfröhre. Diese, Stalagmometer genannt (Fig. 55), besteht aus einer geraden, im oberen Teil zu einer Kugel erweiterten, im unteren Teil capillaren Röhre, deren Mündung plan geschliffen ist. Man reinigt die Röhre und besonders die Mündung (zumal für die Eichung mit Wasser) gut mit Bichromat und Schwefelsäure, spült mit destilliertem Wasser wiederholt nach, saugt das Wasser bis zur oberen Marke ein und läßt dann bei senkrechter Stellung der Röhre eine bestimmte Anzahl Tropfen (z. B. 20) in ein untergestelltes tariertes Gefäß fließen, wobei man durch einen aufgesetzten Gummischlauch mit Schraubquetschhahn die Ausflußgeschwindigkeit so regelt, daß jeder Tropfen wenigstens 2 sec zu seiner Bildung gebraucht.  $g$  = Gewicht von 20 Tropfen Wasser. Bei Ölen bestimmt man dann nach Trocknung der Röhre in gleicher Weise das Gewicht  $g_1$  derselben Anzahl Öltropfen.

Ist für Wasser

$$g = 2r\pi\alpha \quad (\alpha = 7,61 \text{ mg/mm}),$$

und für Öl

$$g_1 = 2r\pi\alpha_1,$$

so ist

$$\alpha_1 = g_1 \cdot \frac{\alpha}{g} = \frac{7,61 \cdot g_1}{g}.$$

Von Holde und Singalowsky ermittelte Oberflächenspannungen (mg/mm): Benzol 3,04, amerikanisches Leuchtöl 2,48, russisches Petro-

leum 2,791, Anilin 4,43, Nitrobenzol 4,44, Chloroform 2,70, Glycerin 6,50, Olein 3,18, Knochenöl 3,29, Cottonöl 3,23, Leinöl 3,27 bis 3,32. Mineralschmieröle 3,12 bis 3,19, Cumaronharzdestillat 3,96. Diese Werte stimmen gut überein mit älteren Literaturangaben sowie neueren Prüfungen von Grunmach und Bein (Capillarplattenmethode) und früher Bein und Hartmann (Wägung der Wulstgewichte an Platten, Berührungs- und Abreibmethode). Von den nach 2. ermittelten Werten weichen die Zahlen jedoch noch um etwa 10 bis 11% ab. Die Gründe für diese Abweichungen sind noch zu ermitteln.

## 2. Bügelmethode.

Diese Methode, früher Proctor Hall'sche genannt, ist neuerdings von Lenard und v. Dallwitz-Wegener (Ztschr. f. ang. Chem. 34, 433; 1921) verbessert worden, sie beruht auf Feststellung der Kraft, welche erforderlich ist, um einen Ölfilm zu zerreißen, welcher sich beim Herausheben eines feinen Bügeldrahts (Dicke  $< 0,02$  mm) aus der zu prüfenden Flüssigkeit bildet. Der Apparat, genannt Alphameter (Lieferant Arthur Pfeiffer, Wetzlar), besteht in Folgendem:

Auf einem Kasten steht eine der bekannten Torsionsmikrowagen  $T$ , für eine Höchstbelastung von 1000 mg. Am Wagenarm  $W$  der Wage hängt der Meßbügel  $D$  aus feinem Draht, der über eine Lehre so geformt ist, daß seine Spreizung genau  $l = 5$  cm beträgt. Zwischen den Schenkeln des Bügels ist der feine Haar-draht  $d$ , der eigentliche Meßdraht, aus Platin, ausgespannt, der also ebenfalls  $l = 5$  cm lang ist. Der Bügel  $D$  taucht in ein Glasgefäß  $G$  mit dem zu untersuchenden Öl, das durch einen Bunsenbrenner  $B$  zunächst auf die höchste Temperatur, die interessiert, gebracht wird, worauf der Bunsenbrenner verlöscht oder klein geschraubt werden kann. Am Thermometer  $M$  liest man die Öltemperatur ab. Der Bügel  $D$  wird also bis über den Meßdraht  $d$  ins Öl getaucht, durch Verdrehung des Stellwerks  $V$ . Dann wird das Glasgefäß wieder mit  $V$  gesenkt. Der Bügel kommt nun aus dem Öl heraus. Zwischen dem Öl und dem Meßdraht  $d$  hat sich dabei ein Ölschleier  $N$  gebildet, der mit der Oberflächenkraft  $2\alpha l$  Dyn den

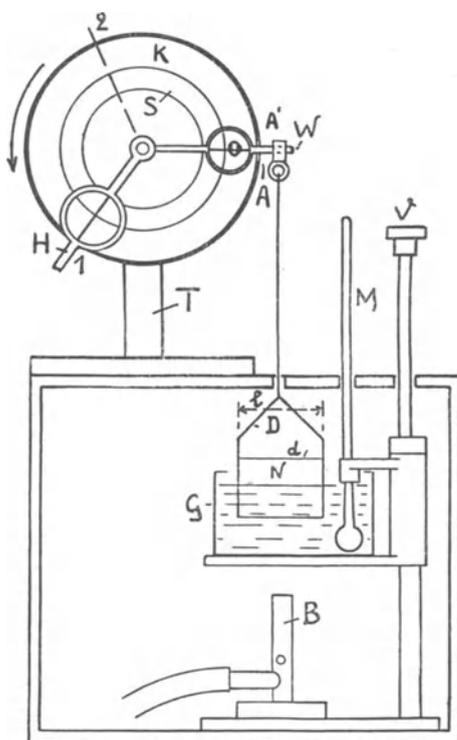


Fig. 56. Alphameter  
nach v. Dallwitz-Wegener.

Meßdraht festhalten und zum Ölniveau herunterziehen will. Dabei geht der Wagenarm  $W$  nach unten auf den unteren Anschlag  $A$  der Wage. Nun verstellt man langsam den Hebel  $H$  in der Pfeilrichtung, wodurch man die Wagenfeder tordiert und den Wagenarm wieder nach oben zwingt. Man achtet darauf, daß der Wagenarm wieder auf Null einsteht, und dreht nun den Hebel langsam weiter. Dadurch wird der Wagenarm nach oben über die Nullstellung herausgehen wollen. Dem wirkt man entgegen, indem man mit  $V$  das Glasgefäß wieder etwas tiefer senkt, so daß der Wagenarm auf Null stehenbleibt. Mit der linken Hand bedient man den Hebel  $H$ , mit der rechten den Versteller  $V$ . So fährt man fort, bis schließlich der Meßdraht  $d$  sich vom Öl trennt, weil der Schleier reißt. Der Hebel  $H$  möge dabei in der gezeichneten Stellung 1 stehen, und dieser einer Wagenbelastung von  $P_1$  mg entsprechen.  $K$  ist die Skala des Instruments, und  $S$  ist ein Spiegel zur Vermeidung von Ablesefehlern. Der Wagenarm ist durch diesen Vorgang nach oben an den oberen Anschlag  $A'$  der Wage gegangen. Das Glasgefäß bleibt nun so stehen, wie es im Abreißmoment stand,  $V$  wird nicht mehr verstellt, aber den Hebel  $H$  dreht man nun langsam zurück, bis der Wagenarm unter der Last des zwar leeren, aber von Ölresten belasteten Bügels wieder auf Null steht. Der Hebel  $H$  möge dabei in der Stellung 2 stehen, die einer Wagenbelastung von  $P_2$  mg entsprechen soll. Dann ist  $P_1 - P_2$  mg das Gewicht, das der Ölschleier tragen konnte, und die gesuchte Oberflächenspannung bei der Versuchstemperatur

$$\alpha = \frac{P_1 - P_2}{2l} \cdot 0,981 \text{ Dyn/cm}$$

oder

$$\frac{P_1 - P_2}{20l} \text{ mg/mm.}$$

Ist z. B.  $P_1 = 750$  mg und  $P_2 = 400$  mg, so wird, da  $l = 5$  cm ist, die Oberflächenspannung  $\alpha = 3,5$  mg/mm oder ca. 35 Dyn/cm. Inzwischen sinkt nun die Temperatur im Glasgefäß, und man kann dann sofort wieder eine neue Bestimmung machen.

### 3. Capillare Steighöhe.

Die capillare Steighöhe  $h$  in einem Spalt von  $d$  mm Breite ist abhängig von dem Material, das diesen Spalt bildet, kann bei dem Capillarimeter<sup>1)</sup> nach v. Dallwitz - Wegener (Neue Wege S. 31) durch Einlegen von Platten verschiedener Metalle für alle möglichen Materialien geprüft werden (Fig. 57). Ist  $\delta$  das spez. Gewicht des Öles,  $\alpha_{23}$  die Oberflächenspannung Öl-Luft,  $\Theta$  der Randwinkel, so ist

$$h = \frac{2\alpha_{23}}{d\delta} \cdot \cos \Theta = \frac{2}{d\delta} (\alpha_{12} - \alpha_{13}).$$

Zwei Eisenprismen  $E_1$  und  $E_2$  von 15 mm Stärke sind, getrennt durch die Zwischenlage  $Z$  von  $d$  mm Stärke, miteinander verschraubt,

<sup>1)</sup> Lieferant: Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

so daß ein capillarer Spalt von  $d$  mm Weite zwischen ihnen frei bleibt. Soll die Steighöhe nicht zwischen Eisenplatten gemessen werden, so bringt man Einlagen  $K$  aus dem betreffenden Material zwischen die Platten. Der Körper wird an dem Stativ mit Hilfe der Stellschrauben  $S$  und des Lotes  $L$  genau senkrecht ausgerichtet und dann durch die Vorrichtung  $H$  vertikal heruntergeschraubt, bis die beiden Nullkerner  $N$  gerade die Öloberfläche berühren. Die Spitzen der Nullkerner müssen mindestens 7 mm vom Körper  $E_1E_2$  des Capillarimeters entfernt sein, damit sie außerhalb der Randerhebung des Öls den Ölspiegel berühren können. Die Steighöhe wird mit dem Diopter  $D$  festgestellt, indem man unter dem doppelseitigen feinen Draht  $F$  die tiefste Stelle der capillaren Ölerhebung im Spalt beobachtet und die Mikrometerschraube  $M$  langsam niederdreht, bis der Lichtblick zwischen  $F$  und dem Öl verschwindet. Statt des Diopters verwendet man zweckmäßig ein kleines Fernrohr, in dessen Fadenkreuz man den unteren Meniskus des capillar gehobenen Öls einstellt. Man kann so die capillare Steighöhe auf  $\frac{1}{100}$  mm genau messen. Mit der Temperatur ändert sich die capillare Steighöhe der Öle, etwa um  $0,5\text{‰}$  für  $1^\circ$ .

Für Knochenöl z. B. betrug die Steighöhe in einem Spalt von 0,4 mm Weite je nach der untersuchten Metallart 16,42 bis 18,96 mm.

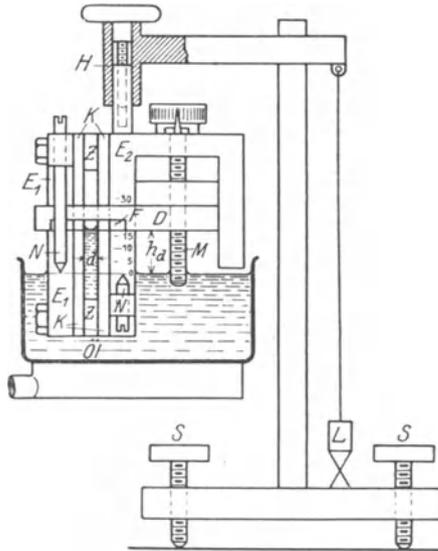


Fig. 57. Capillarimeter von v. Dallwitz-Wegener.

#### 4. Randwinkel.

Der Randwinkel, den ein Öl beim Anstehen gegen eine Metallwand ausbildet, läßt sich mit Hilfe der im vorhergehenden angegebenen Formel berechnen. Es ist nämlich

$$\cos \Theta = \frac{h \cdot d \cdot \delta}{2 \alpha_{23}},$$

d. h. aus der capillaren Steighöhe  $h$  in einem Spalt von  $d$  mm Weite, aus dem spez. Gewicht des Öles  $\delta$  und seiner Oberflächenspannung  $\alpha_{23}$  läßt sich der Randwinkel  $\Theta$  rechnerisch ermitteln. Je kleiner der Randwinkel ist, um so größer ist die Öladhäsion gegen das zu schmierende Material und damit um so größer die Schmierergiebigkeit. Um den Randwinkel schnell angenähert zu bestimmen, benutzt man das Theta meter<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Lieferant: Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

nach v. Dallwitz, das in Fig. 58 in Seitenansicht und Draufsicht abgebildet ist. In den sorgfältig gereinigten Trog *T* füllt man etwa 200 ccm Öl und richtet ihn mittels der Stellschrauben *N* nach der Wasserwaage *W* wagerecht aus. Die Meßschienen *S* reinigt man mit Benzin oder Benzol von anhängenden Ölresten und bearbeitet sie dann mit heißem Wasser, Wiener Kalk und einer weichen Bürste so lange quer zu ihrer Richtung, bis sie sich mit Wasser benetzen lassen; die Schienen werden heiß abgespült und getrocknet. Die glänzend blanken Schienen hängt man mit den Trägern *F* auf die Spitzen der Schrauben *R* und schraubt sie langsam und gleichmäßig nieder in das Öl, bis dieses durch den mittleren Spalt *P* zwischen den Meßschienen aufsteigt. Der schmale Ölspiegel zwischen den Meßflächen wird dem Beobachter auf der einen Seite

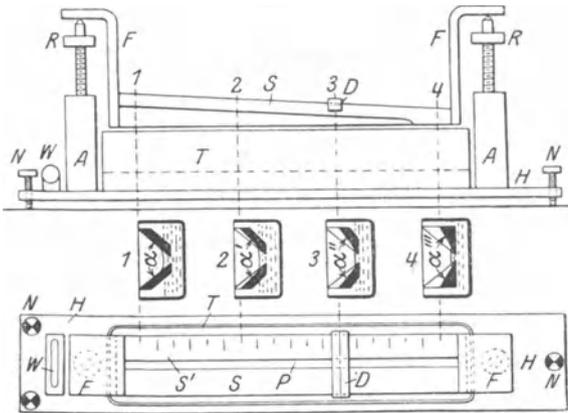


Fig. 58. Thetameter nach v. Dallwitz-Wegener.

(Schnitt 1 und 2) eine konkave, auf der anderen Seite (Schnitt 4) eine konvexe Oberfläche zuzukehren. Dazwischen liegt eine Stelle (Schnitt 3), an welcher das Öl eben gegen die Wand der Meßschienen ansteht. Zur leichteren Auffindung dient der Reiter *D*, ein auf den Schienen verschiebbarer Rahmen mit diagonal gespanntem feinen Draht. Auf

der einen Seite der Schienen erscheint das Spiegelbild des Drahtes mit nach rechts, auf der anderen Seite mit nach links umgebogenen Enden; wo das Spiegelbild des Drahtes gerade erscheint, wird am Index der Schiene der Randwinkel abgelesen. Benutzt man eiserne Meßschienen, so gilt der ermittelte Randwinkel nur als Gütemaß für Schmieröl von Eisen auf Eisen, genügt jedoch als allgemeiner Wertmesser, der bei sehr gutem Öle 27 bis 30°, manchmal noch weniger, bei Ölen von mittlerer Güte bis 35° beträgt. 40° ist als obere Grenze für brauchbare Öle anzusehen.

### Die mechanische Prüfung auf der Ölprobiermaschine.

Die unmittelbare maschinelle Prüfung des Reibungswertes der Öle geschieht in der Praxis oft auf einfachen, den Fabrikbedürfnissen angepassten Einrichtungen, bestehend aus Versuchszapfen mit Lager, in letzteres eingelassenem Thermometer und irgendwelchen Vorrichtungen zur Messung der zur Umdrehung der Welle erforderlichen Leistung (z. B. bei elektrodynamischem Antrieb Messung des Wattverbrauchs); letztere gibt den Maßstab für die Größe der Reibung im geschmierten Versuchslager, welches möglichst in seiner wesentlichen Einrichtung

den Transmissionslagern oder anderen zur Beurteilung in Frage kommenden Lagern der Fabrik usw. angepaßt ist.

Die in der Literatur bekanntgegebenen sog. Ölprobiermaschinen sollen unmittelbar oder mittelbar Reibungskoeffizienten, d. h. den auf die Einheit des Druckes und der Geschwindigkeit reduzierten Reibungswiderstand, zu ermitteln gestatten. Der Reibungskoeffizient hängt vom Flächendruck, von der Geschwindigkeit der rotierenden Welle, von Temperatur und Dicke der Schmierschicht, vom Lager- und Zapfenmetall, dem Bearbeitungszustand des letzteren, insbesondere auch sehr erheblich von der Differenz der Radien von Lagerschale und Zapfen ab.

Die verschiedenen Ölprobiermaschinen weichen nun in wesentlichen, die Reibungszahlen erheblich beeinflussenden Prinzipien ihrer Konstruktion nicht nur voneinander, sondern auch von den mannigfaltig gestalteten Arbeitsmaschinen der Praxis so beträchtlich ab, daß die auf ihnen ermittelten Reibungskoeffizienten weder untereinander vergleichbar sind, noch ohne weiteres auf praktische Fälle übertragen werden können; sie gelten vielmehr nur für die Arbeitsbedingungen jeder einzelnen Maschine, gestatten aber, z. B. auch die bekannte

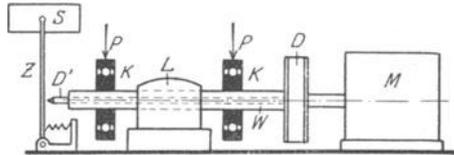


Fig. 59. Ölprüfmaschine nach Duffing.

Martens-Maschine, immerhin, einzelne Fragen, wie die Einflüsse von Zusätzen von Graphit, Kautschuk usw. zu den Ölen auf die Reibungsverminderung bzw. -erhöhung zu studieren.

Für manche Verwendungszwecke, für die Schmierung der Dampf- und Gasmotorzylinder, der Heißdampfturbinen usw., sind die entsprechenden Bedingungen auf den bekannteren Ölprobiermaschinen überhaupt noch nicht hergestellt.

Bei der Auswahl der Öle für solche Fälle, in denen die Bedingungen des praktischen Gebrauchs nicht genau zu ermitteln, sondern nur summarisch anzugeben sind, hält man sich an bekannte Ölarten, die sich nach den Betriebserfahrungen in ähnlichen Fällen bewährt haben, oder man stellt unmittelbar praktische Versuche auf den in Frage kommenden Maschinen unter gleichzeitiger Ermittlung des Verbrauchs an. Im ersteren Fall sind die bewährten Öltypen durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften im allgemeinen genügend charakterisiert.

#### Ölprüfmaschine nach Duffing.

(Literatur: von Dallwitz, Neue Wege, S. 45.)

Zur unmittelbaren Prüfung der Schmiereignung eines Öles kann man nach dem vorstehend Gesagten die bekannten Ölprüfmaschinen nicht verwenden. (Deren Beschreibung siehe Holde, S. 260ff., wo auch die einschlägige Literatur angegeben ist.) Am besten bewähren sich normale Schmierungen der Praxis, die mit Meßeinrichtungen versehen sind. Bei der Ölprüfmaschine nach Duffing (Fig. 59) bringt

der Elektromotor *M* die hohle Welle *W* über ein Dynamometer *D* zur Umdrehung. Die Welle lagert in einem normalen Lager *L* von Bamag oder Wülfel, auf dessen beiden Seiten die Kugellagerringe *K* sitzen, durch welche die Welle bzw. das Lager vermittelt Hebel, die auf die äußeren Ringe von *K* drücken, mit senkrecht nach unten gerichteten Druckkräften *P* belastet werden kann. In das Lager *L* wird das zu untersuchende Öl eingefüllt und geprüft, bis zu welcher Lagerbelastung das Öl das Lager schmiert, welche Temperaturen dabei das Lager annimmt, und welche Drehmomente bei den verschiedenen Belastungen durch die Ölreibung entstehen. Der Hebel *D'* des Dynamometers *D* bewegt einen Zeiger *Z*, der auf einer umlaufenden Skala *S* das jeweilige Ölreibungsdrehmoment aufträgt. Da die Welle *W* noch zweier Stützlager bedarf, sind die aufgezeichneten Drehmomente nicht ganz eindeutig, jedoch hat die Maschine sich zur Erprobung der Verwendbarkeit von Ölen, auch von vielen Ersatzölen während des Krieges, sehr gut bewährt.

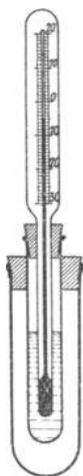


Fig. 60.  
Apparat zur  
Kälte-  
prüfung.

### Erstarrungseigenschaften flüssiger Öle.

Als Gemische verschiedener Einzelbestandteile, von denen die flüssigen bzw. geschmolzenen Anteile sehr zur Unterkühlung neigen, zeigen die Mineralöle keinen scharfen Übergangspunkt vom flüssigen zum festen Aggregatzustand, vielmehr werden sie beim Abkühlen allmählich dicker, um schließlich ganz zu erstarren. Die Erstarrungsgrenze schwankt ganz erheblich nach der Höhe des Paraffingehalts. Bei engeren Gefäßen beeinflusst auch die Capillarität das Ergebnis der Prüfung, weshalb die Gefäßabmessungen genau vereinbart werden müssen.

Vorbehandlung. Wasserhaltige Öle sind vor dem Versuch durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtrieren zu entwässern, da wasserhaltige, unter  $0^{\circ}$  erstarrende Öle leicht unterkühlt werden.

Von Mineralölen sind stets Proben im ursprünglichen Zustand und nach vorherigem 10 min langen Erwärmen auf  $50^{\circ}$  und darauffolgendem  $\frac{1}{2}$ stündigen Abkühlen im Wasserbad von  $20^{\circ}$  auf sog. Kältepunkt (Stockpunkt) zu prüfen, weil sich die Erstarrungsgrenzen mit der Vorbehandlung der Öle oft erheblich verschieben.

Kühldauer. Wegen der langsamen Ausscheidung der festen Bestandteile, sowie wegen der schlechten Wärmeleitung der Öle sind die Proben in den für die Prüfung benutzten Reagensgläsern wenigstens 1 h lang auf die in Betracht kommenden Temperaturen abzukühlen. Die Kühldauer hängt von der Weite der Gefäße ab, welche daher bestimmte Abmessungen (im vorliegenden Fall 15 mm, in speziellen Fällen, siehe S. 476, auch 6 mm) haben müssen.

Konstanthaltung der Temperatur. Die Öle werden während der Abkühlung durch gefrierende Salzlösungen, welche folgende Zusammensetzungen haben, auf konstanter Temperatur gehalten.

Gefrierpunkt 0°		Eis
„ — 3°	in 100 Tl. Wasser	13 Tl. Kalisalpeter
„ — 4°	„ „ „ „	13 Tl. „ „ , 2 Tl. Kochsalz
„ — 5°	„ „ „ „	13 Tl. „ „ , 3,3 Tl. „
„ — 8,7°	„ „ „ „	35,8 Tl. Bariumchlorid
„ — 10°	„ „ „ „	22,5 Tl. Kaliumchlorid
„ — 14°	„ „ „ „	20 Tl. Salmiak
„ — 15bis—15,4°	„ „ „ „	25 Tl. „ „

Die Salzlösungen müssen durch Mischungen von etwa 1 Teil Viehsalz und 2 Teilen feingestoßenem Eis oder Schnee ( $-21^{\circ}$ ) zum langsamen Gefrieren gebracht werden und bleiben so lange auf der Temperatur der jeweiligen Gefrierpunkte, als noch genügend feste Phase neben der flüssigen vorhanden ist.

Temperaturen von  $-20$  bis  $-21^{\circ}$  hält man durch Mischungen von Viehsalz und Eis (2 : 1) in Gefäß *b* (Fig. 61) konstant. Temperaturen bis  $-60^{\circ}$  erhält man durch Einbringen von fester Kohlensäure in Alkohol.

Einfluß der Bewegung.

Auf die Erstarrungsgrenze der Öle ist das Rühren von Einfluß. Während das Gefrieren von Mineralölen durch Rühren infolge Zerstörung der netzförmigen Paraffin- und Pechausscheidungen verzögert wird, scheiden sich in manchen fetten Ölen, insbesondere Cruciferenölen, die festen Glyceride beim Rühren der Proben eher aus. Deshalb ist von fetten Ölen eine Probe unter Vermeidung von Bewegung, eine zweite unter mehrfachem kurzen Umrühren mit einem Glasstab abzukühlen; das gleiche gilt für Gemische von Mineralölen mit fetten Ölen. Bei reinen Mineralölen ist Bewegung während des Abkühlens zu vermeiden.

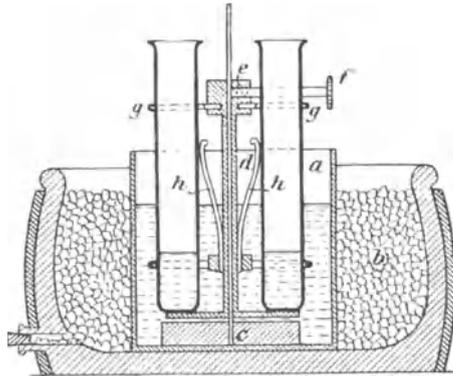


Fig. 61. Apparat zur Kälteprüfung.

Vorversuch. Da ohne ungefähre Kenntnis der Gefriergrenze des Öles längere umständliche Abkühlung auf verschiedene Kältegrade erforderlich wäre, prüft man zunächst im Vorversuch (nach Fig. 60) durch langsames Abkühlen des in einem Luftbad befindlichen Reagenzglases mit Öl in einer Mischung von Eis und Viehsalz unter zeitweisem Herausnehmen des Probeglasses aus der Kältemischung und Neigung des Glases, wann feste Ausscheidungen sichtbar werden und wann das Öl fest zu werden beginnt.

Hauptversuch. I. Beim Reagenzglasverfahren (Hofmeister, Mitteilungen 7, 24; 1889) (Fig. 61) wird durch den bloßen Augenschein durch Neigen des Glases nach einstündiger Abkühlung des Öles beobachtet, ob das Öl bei der Versuchstemperatur tropfbar flüssig bleibt oder salbenartig bzw. talgartig erstarrt.

Die Salzlösung befindet sich im emaillierten, 12 cm breiten Topf *a*, die Kältemischung von Eis und Salz im irdenen, mit Filz umwickelten Topf *b*, der zwecks Vermeidung von Erwärmung der Eis-Salz-Mischung mit einem aus zwei Hälften bestehenden ringförmigen hölzernen Deckel bedeckt ist. Unterkühlung der gefrierenden Salzlösungen vermeidet man durch Abstoßen der gefrorenen Teile von den Wandungen des Topfes und zeitweises Herausnehmen des Topfes aus der Kältemischung. Die Proben werden bis zu einer 3 cm hohen Marke in 15 mm weiten Reagensgläsern aufgefüllt und in dem Gestell *defg* (Fig. 61), das 8 Gläser faßt, 1 h abgekühlt. Durch Neigen der Gläser wird die Konsistenz der Öle festgestellt; je

nachdem ein in einer zweiten Probe mit dem Öl abgekühlter Glasstab beim Anheben das Glas mithebt oder nicht, gilt das erstarrte Öl als dick- oder dünnsalbenartig.

2. Bestimmung des Fließvermögens im U-Rohr (Fig. 62 bis 64). Das in der Probeflasche gut durchgeschüttelte Öl wird zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen durch ein Sieb von  $\frac{1}{3}$  mm Maschenweite gegossen. Zur Berücksichtigung der Einflüsse von Erhitzung auf den Kältepunkt werden zwei unerhitzte und zwei 10 min auf  $50^\circ$  im Wasserbade erhitzte und dann  $\frac{1}{2}$  h bei  $+20^\circ$  belassene Proben ge-

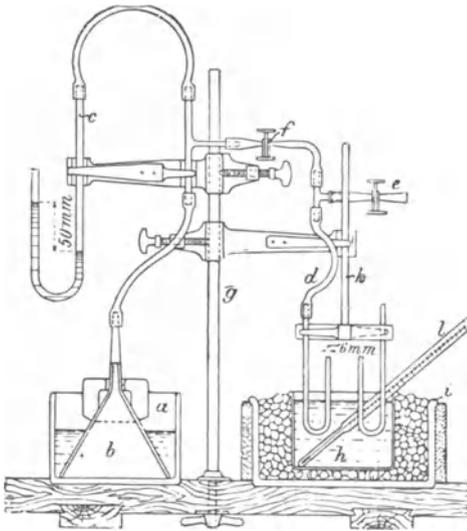


Fig. 62.

Kälteprüfer der Eisenbahnverwaltungen.

prüft. Das Erhitzen der Probe erfolgt im genau 6 mm weiten Proberröhrchen (Fig. 62 und 64). Die zulässige Abweichung der lichten Rohrweite gegen die vorgeschriebenen 6 mm beträgt auch an der Biegungsstelle höchstens  $\pm 0,3$  mm und wird durch kleine Stahlkugeln von 5,7 bzw. 6,3 mm Durchmesser kontrolliert. Die Entfernung der beiden Schenkel voneinander soll 7 mm betragen.

Die Öle werden in die U-Röhren durch den langen Schenkel mittels kleiner mit Gummiball versehenen Pipetten (Fig. 63) bis zur 0-Marke eingefüllt, oberhalb deren sich beim kürzeren Schenkel nach oben hin eine Millimeterteilung anschließt.

Der oben durch die Schlauchklemme *f* und das Wassermanometer *c* abgeschlossene Trichter *b* wird, beschwert durch ein Bleigewicht, auf das Wasser im Gefäß *a* gesetzt. Hierdurch entsteht in dem Trichter und dem anschließenden Luftraum in den Verbindungsschläuchen und Röhren ein der Niveaudifferenz des Wassers im Trichter und außerhalb desselben entsprechender Druck, der im Manometer gemessen wird.

Die Einstellung des Druckes auf genau 50 mm Wassersäule geschieht durch Zugießen von Wasser in *a* oder Lüften des Quetschhahnes *f*, wobei Quetschhahn *e* geöffnet ist.



Fig. 63.  
Einfüll-  
pipette.

Nach einstündiger Abkühlung der Proben in der gefrierenden Salzlösung, wobei sich die Oberfläche der Ölproben mindestens 1 cm unter der Oberfläche der Gefrierlösung befinden soll, wird der Quetschhahn *e* von dem Schlauch des Dreiwegestücks abgezogen, damit das Zusammenpressen der Luft während des nunmehr folgenden Aufsetzens der Schläuche auf die U-Röhren vermieden wird. Hierauf wird der Schlauch *d* auf die U-Röhre gestülpt und der Quetschhahn *e* wieder angebracht. Dann läßt man den Druck 1 min lang auf die Öle einwirken, indem man den Quetschhahn *f* lüftet. Durch schnelles Abziehen des Quetschhahnes *e* wird nunmehr der gewöhnliche Luftdruck hergestellt. Der an der Skala am kürzeren Schenkel jetzt beobachtete Aufstieg, welcher auch nach dem Abfließen des Öles durch die zurückbleibende

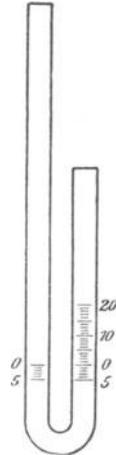


Fig. 64.  
U-Rohr für  
Kälteprüfung.

Benetzung der Wände zu erkennen ist, bezeichnet die Größe des Fließvermögens. Im Öle bemerkte Trübungen oder Ausscheidungen von Paraffinkristallen sind zu beachten.

### Verdampfbarkeit.

Bei Maschinen- und Dampfzylinderölen gibt die Höhe des Flammpunktes ein gewisses, im allgemeinen genügendes Kriterium der Verdampfbarkeit. Da aber die Verdampfbarkeit eines Schmieröls, wenn der Flammpunkt oberhalb der festgesetzten Minimalgrenze liegt, durch diesen nicht genau quantitativ gekennzeichnet wird, so wird bei auffallend niedrigem Flammpunkt im Bedarfsfall ein quantitativer Verdampfungsversuch im offenen Gefäß herangezogen. Im allgemeinen werden die quantitativen Bestimmungen der Verdampfbarkeit selten, fast nur bei Dampfzylinder-, Heißdampfzylinder-, nur gelegentlich bei Dampfturbinen- und Transformatorenölen ausgeführt.

Der Brennpunkt (Bp) wird gegenüber dem Flammpunkt noch als schärferes Maß der Verdampfbarkeit der Schmieröle angesehen, weil die Flammpunktsbestimmung, besonders im geschlossenen Prober, schon sehr geringe Mengen leicht entzündlicher Dämpfe (z. B. Benzin) anzeigt.

1. Ältere Bestimmung nach Holde. Bei diesem allgemeiner eingeführten Apparat<sup>1)</sup> (Fig. 65) wird das in seinen Abmessungen genau festgelegte Ölgefäß des Pensky-Probers (siehe S. 481) benutzt. Nach Eger gestatten gleich dimensionierte Porzellantiegel wegen ihres wesent-

<sup>1)</sup> Lieferant: Paul Altmann, Berlin NW, Luisenstr. 21.

lich geringeren Gewichts bessere Wägung und verhindern das Überkriechen des Öles. Als Siedeflüssigkeiten werden im äußeren Dampfbade *a* wässrige 33 proz. Kochsalzlösung (Kp. 107°), Toluol (Kp. 111°), Anilin (Kp. 184°), Nitrobenzol (Kp. 209°), Diäthylanilin (Kp. 216°), Anthracen (Kp. 343°) oder andere, den verlangten Temperaturen entsprechende Siedeflüssigkeiten verwendet. Die Dämpfe verdichtet ein Wasserkühler oder ein 1 cm weites, 0,75 m langes Dephlegmatorrohr *d*. Die Temperatur des Dampfbades wird durch Thermometer *t*, die Auffüllhöhe der Badflüssigkeit durch Schwimmer *e* gemessen. Das Sicherheitsdrahtnetz *c* verhindert das Anbrennen der Dämpfe der Siedeflüssigkeit. In die kleinen Kessel *b* kommt als Wärmeüberträger für Versuche bei 100 bis 200° Glycerin, für Versuche über 200 bis 300° hochentflammables Dampfzylinderöl (fp > 300° P. M.). Das zu prüfende Öl wird bis zur Auffüllmarke des Tiegels, d. h. 3,5 cm hoch, eingefüllt und gewogen. Der Tiegel wird in das Glycerin- bzw. Ölbad erst eingesetzt, wenn das Dampfbad schon einige Minuten den Siedepunkt des eingefüllten Körpers zeigt.

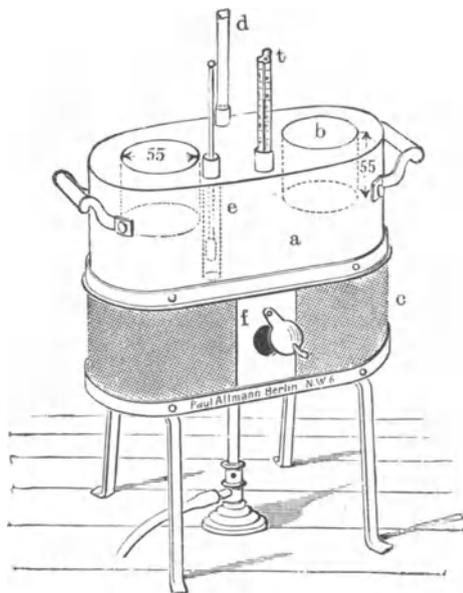


Fig. 65. Verdampfungsprober nach Holde.

Das Öl im Tiegel nimmt wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung nicht ganz die Temperatur des Dampfbades an. In siedender Salzlösung (Kp. etwa 107°) wird im Messingtiegel das Öl nahezu 100°, in Nitrobenzoldämpfen 193 bis 195°, in Anthracendämpfen 305 bis 310° heiß. Ist das Anthracen jedoch nicht ganz rein, sondern enthält es noch Methylanthracen, Carbazol und dergl., so ist es für den vorliegenden Zweck unbrauchbar, da die zum Sublimieren neigenden Beimengungen das Dephlegmatorrohr zusetzen. Statt der Siedeflüssigkeiten kann man auch unmittelbar ein Ölbad benutzen, mit dem bei jeder beliebigen Temperatur ohne Auswechslung der Badflüssigkeit zu arbeiten ist. In eine der Ölproben bringt man ein Thermometer und wischt zum Schluß der Versuche die am Thermometer anhaftende Ölmenge mit einem Stückchen Fließpapier ab, das gemeinschaftlich mit dem ölfüllten Tiegel gewogen wurde. Der abgekühlte Tiegel wird samt ölhaltigem Fließpapier nach Abtrocknen der Außenwänden und nach wenigstens 1/2stündigem Verbleiben im Exsiccator gewogen.

Zur Bestimmung der Verdampfbarkeit bei höheren Temperaturen als  $300^{\circ}$ , z. B. bei  $350^{\circ}$ , wird der mit dem Öl gefüllte Tiegel im Heizkörper des Penskyschen Flammapparat durch Dreibrenner erhitzt, wobei sich gleichfalls gute Temperaturkonstanz erzielen läßt, nur bedarf ein derartiger Versuch der ständigen Überwachung; bequemer gestaltet sich die Erhitzung im elektrischen Muffelofen.

Bei vorstehender Prüfung zeigten Dampfzylinderöle vom fp 250 bis  $300^{\circ}$  nach 2 h langem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  Verdampfungsverluste 0,03 bis 0,10%, selten bis 0,15%, nach 2 h langem Erhitzen auf  $300^{\circ}$  0,2 bis 1,2%, selten bis 2,3%, bei  $350^{\circ}$  8 bis 15%. Der Apparat liefert

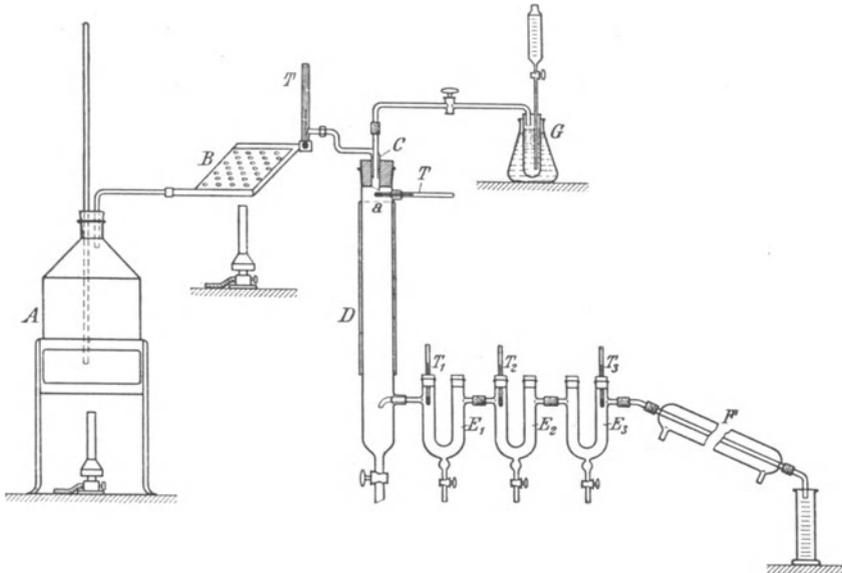


Fig. 66. Apparat von Kammerer zur Bestimmung der mit überhitztem Dampf flüchtigen Ölbestandteile.

bei Wiederholungsversuchen gut übereinstimmende Werte und ist von den preußischen Behörden in die Lieferungsbedingungen für Dampf- und Heißdampfzylinderöle aufgenommen. Bei anderen Versuchsanordnungen findet man andere Werte, da die Verdampfungs menge von dem Verhältnis der Öberfläche zum Ölgewicht abhängig ist.

2. Neuere Verfahren nach Schreiber (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 99; 1910). 10 g Öl werden in 80 bis 85 mm breiten, 20 mm hohen Glasschalen im doppelwandigen Trockenofen, der mit hochsiedendem Kompressoröl beschickt ist, erhitzt. Die Ergebnisse stimmen mit den nach Holde ermittelten gemäß den veränderten Versuchsbedingungen natürlich nicht überein; die Öle sollen in der neuen Anordnung aber besser von allen Seiten erhitzt werden und den praktischen Bedingungen entsprechend mehr in großer Oberfläche verdampfen. Öle, die sich im Betriebe bewährt haben, zeigen bei 16stündiger Erhitzung auf  $280^{\circ}$

in dieser Apparatur Verdampfungsverluste von 1,15 bis 3,66%, nicht bewährte Öle bereits bei Erwärmung auf 250° Verluste von 8,78 bis 13,6%.

Camerman und Nicolas (Mitteil. d. Intern. Verb. f. d. Materialprüfungen d. Technik 15, 186; 1910) bestimmen durch Einleiten von überhitztem Dampf (z. B. 300°) in ein zylindrisches, unten konisch verlaufendes Gefäß, in welches das zu prüfende Öl durch Quecksilberdruck hineintropft, wieviel Öl in einer bestimmten Zeit (z. B. 50 min) fort dampft und wieviel zurückbleibt. Letzteres wird als der eigentlich brauchbare Teil, ersteres als der unbrauchbare, mit dem Zylinderdampf fortgeführte Teil des Öles angesehen.

Diese Apparatur wurde von Kammerer (Bull. soc. industr. de Mulhouse 82, 505; 1912; Gurwitsch und Schmitz, Chim. et Techn. du naphthe en 1912, S. 21 [Mat. grasses]) verbessert (Fig. 66). Der im Dampfentwickler *A* erzeugte Wasserdampf wird durch den Heizmann überhitzt *B* auf 250° oder 300° überhitzt, gemessen am Thermometer *T* beim Eintritt in das zylindrische, mit Asbest isolierte Gefäß *D*, in welches gleichzeitig bei *C* das in *G* enthaltene Öl durch Quecksilberdruck hineintropft. Zur Mischung von Öl und Dampf dient ein feinmaschiges Sieb *a*. Die mit dem Dampf mitgerissenen Ölanteile verdichten sich in den U-förmig gebogenen Kondensationsgefäßen *E*<sub>1</sub>, *E*<sub>2</sub>, *E*<sub>3</sub>, deren Temperaturen bei *T*<sub>1</sub>, *T*<sub>2</sub>, *T*<sub>3</sub> gemessen werden, zum Schluß ist der Kühler *F* eingeschaltet. Man läßt in 1 h 1 kg Wasser und 10 ccm Öl verdampfen; die von der Anfangstemperatur in *T* bis zur Endtemperatur in *T*<sub>3</sub> nicht kondensierten Ölanteile werden beim Verlassen von *F* gemessen und betragen je nach dem angewandten Öl und der angewandten Temperatur 2 bis 30%.

### Flammpunkt.

Mineralschmieröle und andere brennbare Öle und Fette entwickeln schon unterhalb des Siedebeginns an der Oberfläche geringe Mengen brennbarer Dämpfe, die, wenn sie sich in genügender Menge angesammelt haben, sich bei Annäherung einer Flamme entzünden. Der Wärmegrad, bei dem dies geschieht, ist der Flammpunkt. Je tiefer also der Siedepunkt der am niedrigsten siedenden Anteile liegt, um so niedriger liegt auch der Flammpunkt. Die Bestimmung des Flammpunktes gibt somit einen Anhalt für den Grad der Feuergefährlichkeit bzw. der Verdampfbarkeit.

### Pensky-Martens-Apparat<sup>1)</sup>

(Querschnitt und Grundriß des Deckels Fig. 67) gestattet wegen der Anordnung der Erhitzung, der automatisch geregelten Führung der Zündflamme und der deutlichen Beobachtung der Entflammung sichereres Arbeiten als die früher ständig und jetzt noch häufig verwendeten offenen Prober (S. 482). Bei letzteren wird auch die Dampfansammlung über der Oberfläche der Öle in einem nicht ganz zugfreien Raum leicht gestört. Ein Vorzug des Penskyschen Probers ist ferner

<sup>1)</sup> Verfertiger: Sommer & Runge, Berlin-Friedenau, Bennigsenstr. 23.

die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den auf dem Abelschen Prober (S. 380) gewonnenen Resultaten bei niedriger entflammaren Ölen. Eigentümlich, aber bisweilen auch störend ist beim Penskyprober die sehr große Empfindlichkeit seiner Angaben gegenüber technisch wenig belangreichen Mengen leicht flüchtiger Dämpfe.

Die Ölprobe wird in das Gefäß *E* bis zur 35 mm hohen Marke *M* eingefüllt und bei bis 200° entflammenden Ölen mit einem Einbrenner, bei höher entflammenden Ölen durch einen Dreibrenner bzw. in beiden Fällen auf elektrischem Wege erhitzt. *E* ist durch eine Luftschicht von dem Eisenkörper *H* getrennt.

Etwas Asbestpappe schützt den Messingmantel *L* vor zu starker Wärmeabgabe. Von 100° an (Temperaturanstieg in 1 min 6 bis 10°) wird beständig der Handrührer *J* bewegt. Bei unter 120° liegendem Flammpunkt wird von 80° an gerührt und von 100° an das Zündflämmchen eingetaucht, jedoch kommt bei Schmierölen so niedriger Flammpunkt selten vor. Von 120° an wird bei fortgesetztem Erhitzen des Öles (Temperaturanstieg 4 bis 6°) das durch Gas oder Rüböl gespeiste, etwa 2 bis 3 mm lange

Zündflämmchen *Z* durch Drehen des Griffes *G* zunächst von 2° zu 2° und später, wenn das Zündflämmchen beim Eintauchen größer erscheint, von Grad zu Grad etwa 2 s lang unter Aussetzen des Rührens in den Dampfraum des Gefäßes *E* getaucht, bis deutliches Aufklammen der Dämpfe eintritt. Diese Temperatur, bei welcher die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden und etwaige Fehler des Thermometers zu berücksichtigen sind, ist der Flammpunkt. Nach dem Auf-

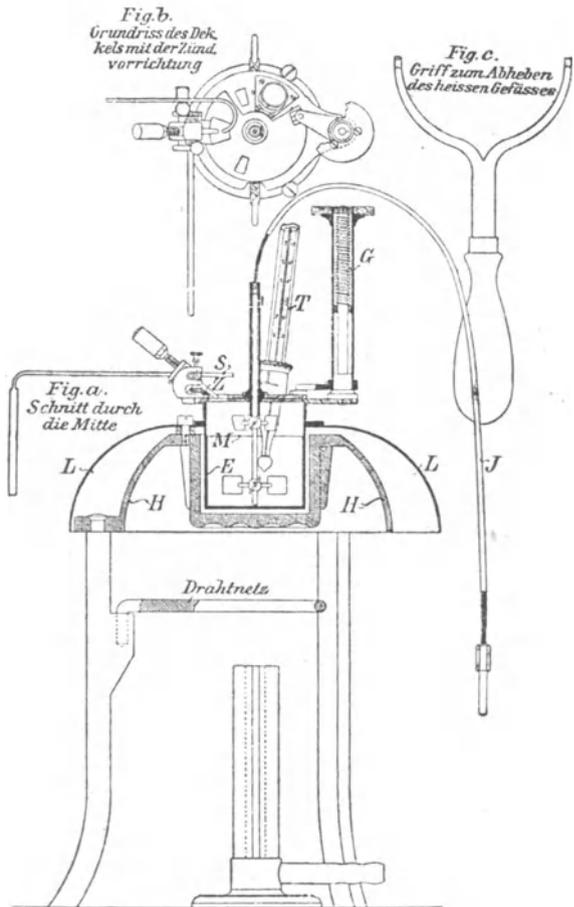


Fig. 67. Flammpunktsprober nach Pensky-Martens.

flammen erlischt zuweilen das Zündflämmchen, weshalb neben *Z* ein Sicherheitsflämmchen *S* angeordnet ist. Beim Wiedereintauchen von *Z* braucht sich das Aufflammen nicht sofort zu wiederholen, da sich erst durch weiteres Erwärmen neue entflammbare Dampfmengen ansammeln. Man arbeitet zweckmäßig an einem Platz mit gedämpfter Beleuchtung.

Die Flammpunkte dürfen bei Wiederholungsversuchen im allgemeinen nur um höchstens 3° differieren. Wesentlich höher können die Unterschiede in den Wiederholungsversuchen bei Gemischen mit viel fettem Öl oder bei reinen fetten Ölen ausfallen, weil die Fette beim Erhitzen sich ungleichmäßig zersetzen und verschiedene Mengen brennbarer Gase bei Wiederholungsversuchen entwickeln. Mit Fett gemischte Heißdampfzylinderöle, die in der Regel bis 5, selten bis 12% tierisches Fett enthalten und der besseren Schmierwirkung wegen vielfach den reinen Mineralölen vorgezogen werden, zeigen gewöhnlich keine wesentlichen Unterschiede bei der Wiederholung der Flammpunktsbestimmung. Die Flammpunkte von Mineralölgemischen liegen gewöhnlich tiefer, als sich nach der Mischungsregel berechnet. Bei Zusatz kleinerer Mengen eines leicht entflammbaren Öles zu einem schwerer entflammbaren sind die Flammpunktserniedrigungen sehr bedeutend (siehe S. 484).

Einmal zum Versuch benutztes Öl ist nicht immer als einwandfrei für Wiederholungsversuche anzusehen, da sich der Flammpunkt durch Abgabe von Dämpfen etwas erhöht haben kann.

Die auch für die offenen Prober benutzten Flammpunktsthermometer werden von der P. T. R. so geprüft, daß sie, wie beim eigentlichen Flammpunktversuch, bis zur Hülse in das Heizbad eintauchen und so die jedesmalige Berechnung der Korrektur für den herausragenden Faden entbehrlich machen.

Wasserhaltige Öle werden unmittelbar auf dem Penskyschen Apparat geprüft, wenn sie beim Erhitzen nicht zu stark schäumen und die Wasserdämpfe die Zündflamme nicht häufig zum Erlöschen bringen; sonst sind sie vor dem Versuch durch Schütteln mit Chlorcalcium und nachheriges Filtrieren zu entwässern.

#### Abelscher Prober

zur Prüfung von Petroleum, Benzin, sowie anderen leicht entflammbaren Stoffen, wie Terpentinöl, Benzol u. dgl. Versuchsausführung siehe S. 381.

#### Offener Tiegel nach Marcusson.

a) Für Eisenbahnwagenöle (nach den Lieferungsbedingungen der Eisenbahnbehörden, Fig. 68).

Das Öl wird im 4 cm hohen, 4 cm weiten Porzellantiegel *a* bis zu einer 1 cm unter dem Tiegelrand angebrachten Marke aufgefüllt; der Tiegel steht im Einsatz *h* der halbkugelförmigen, 18 cm breiten Blechschale *b* auf einer 1,5 cm hohen Sandschicht, in welche der Tiegel aber nicht eingehüllt werden darf. Am Rande der Schale ist ein kurzes Rohr *i* befestigt, in das ein Bolzen *k* genau eingepaßt ist. Das Rohr hat oben und unten in der Längsrichtung einen 3 cm langen Schlitz, in dem sich

ein unten mit dem Bolzen *k*, oben mit dem Zündrohr *g* fest verbundener Stift *l* bewegt. Am linken Ende biegt der Schlitz rechtwinklig um, wodurch das Zurückfallen des Zündrohrs in die punktiert gezeichnete Ruhelage ermöglicht wird. Der Bolzen *k* ist am rechten Ende mit einem Holzgriff zur Führung versehen.

Durch die mechanische Führung des Zündrohrs nähert sich die Flamme den inneren Tiegelwandungen nur auf 10 mm, wodurch zu frühes Entflammen des Öls infolge von Überhitzung der Wandung vermieden wird. Beim Erhitzen auf ca. 153° (mittlerer fp der meisten Wagenöle) steigt das Öl im Tiegel um etwa 4 mm, so daß es nahe dem Entflammungspunkt nur noch etwa 6 mm vom Tiegelrande entfernt ist. Bei Annäherung an die heiße Öloberfläche wird die 10 mm lange Zündflamme durch die aufsteigenden Öldämpfe seitlich abgebogen; deshalb darf die Lötrohrspitze vom Tiegelrande nur 2 mm entfernt sein, damit die Flammenspitze dem Öl vorschriftsmäßig auf 2 bis 3 mm genähert ist.

Um die strahlende Hitze des Brenners abzuhalten und die Erhitzung leichter zu regeln, empfiehlt es sich, den Dreifuß zum großen Teil mit Asbestpappe zu umgeben und einen Regulierbrenner mit Skala zu verwenden. Um 100° ist langsamer zu erhitzen (Temperaturanstieg von 120° ab pro min nicht mehr als 3 bis 4°).

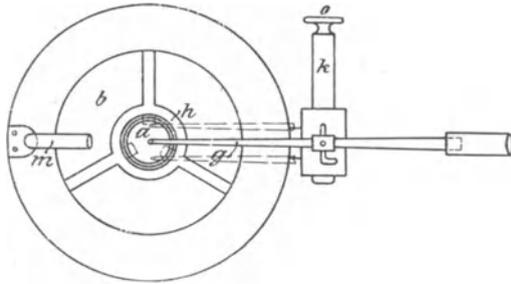


Fig. 68. Flammpunktprüfer für Eisenbahnwagenöle nach Marcusson.

Zur Prüfung auf Entflammbarkeit dreht man das Zündrohr mittels des Bolzens *k* und des Holzgriffes aus der Einklinkung des Schlitzes im Rohr *i* nach vorn in die horizontale Lage und bewegt es im Schlitz langsam und gleichmäßig einmal hin und her, so daß die Flamme sich jedesmal 4 s über dem Tiegel befindet.

Diese Vorrichtung ist nur für die Bestimmung des Flammpunktes von Eisenbahnwagenachsenölen, die in der Regel zwischen 150 und 160° entflammen, zu benutzen, da es für höher entflammbare Öle, wenn der Tiegel nicht ganz in das Sandbad gebettet wird, schwierig ist, den erforderlichen Temperaturanstieg von 3 bis 4° pro Minute zu erzielen.

#### b) Bestimmung des Flammpunktes von Maschinen- und Zylinderölen (Fig. 69).

Die Tiegel von 4 × 4 cm Größe sind mit zwei Strichmarken, 10 und 15 mm vom oberen Rande entfernt, versehen, und zwar werden Maschinenöle bis zur oberen, Zylinderöle nur bis zur unteren Strichmarke aufgefüllt, da letztere infolge stärkerer Ausdehnung bei dem notwendigen höheren Erhitzen sonst leicht überkriechen.

Die 10 mm lange, horizontal stehende Zündflamme wird in der Ebene des Tiegelrandes über dem Öl von Grad zu Grad einmal hin

und einmal her geführt, bis deutliches Aufflammen eintritt. Der Temperaturanstieg soll 2 bis 5° pro min betragen. Der Tiegel ist bis zur Höhe des Ölniveaus in Sand eingebettet, hat 10 mm unterhalb des Randes einen ringförmigen Ansatz, mittels dessen er in den Einsatz eingehängt und durch zwei kleine Riegel festgehalten wird. Der Boden des Tiegels befindet sich 2 mm über dem Boden der Sandbadschale; auch wenn diese durch die Erhitzung Ausbeulungen erfährt, bleibt die

Entfernung des Tiegels vom Zündrohr die gleiche.

#### Unterschiede zwischen Flammpunkten im Pensky-Apparat und im offenen Tiegel.

Da die aus den Mineralölen entwickelten Dämpfe bei der Prüfung im offenen Tiegel durch die Luftströmungen von der Oberfläche des Öles ungleichmäßig und in weit stärkerem Maße fortgeführt werden, als in dem nur vorübergehend wenig geöffneten Pensky-Martenschen Prober, so fallen die im ersteren gefundenen Flammpunkte durchweg höher aus als im Pensky'schen Apparat, und zwar bei normal zusammengesetzten Mi-

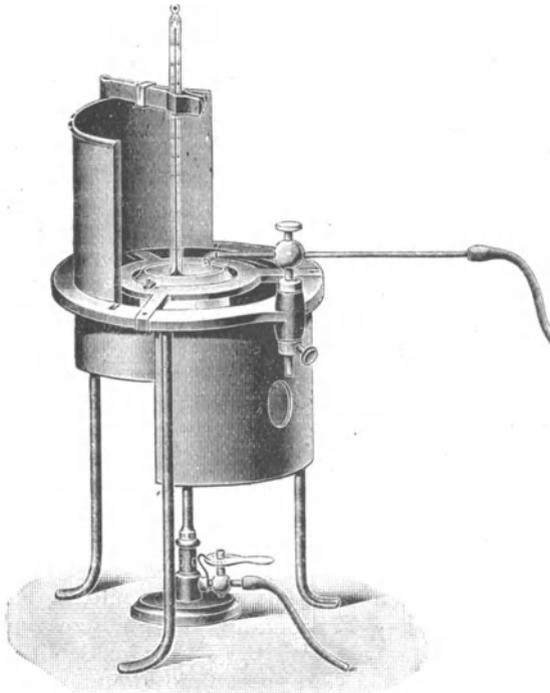


Fig. 69. Flammpunktprüfer für Maschinen- und Zylinderöle nach Marcusson.

neralschmierölen je nach der Höhe des Flammpunktes um 5 bis 40°.

Bei Ölen, welche geringe Mengen leichtflüchtiger, z. B. benzino- oder petroleumartiger Kohlenwasserstoffe enthalten, finden sich weit höhere Unterschiede (140° und darüber). Der Flammpunkt einzelner im Penskyapparat bei 180°, im offenen Tiegel bei 200° entflammender Mineralöle wird durch Zusatz von 0,5% Benzin, welche die Zähigkeit um 8% verringern, im Penskyapparat auf unter 80° herabgedrückt, während der Flammpunkt im offenen Tiegel unverändert bleibt. Andere niedriger entflammbare Öle (zwischen 160 und 180° im offenen Tiegel) zeigen auch im offenen Tiegel nach Zusatz von 0,5% Benzin starke Herabsetzung des Flammpunktes. Nach F. Schwarz drückt bereits ein Zusatz von 1/10% Benzin zu einem fettfreien Dampfzylinderöl den Flammpunkt im Penskyapparat um 100° herab, ein Zusatz

von  $\frac{1}{30}\%$  um etwa  $70^\circ$  und von  $\frac{1}{60}\%$  noch um etwa  $20^\circ$ . Angaben über den Flammpunkt von Schmierölen sind also nur dann vergleichbar, wenn der benutzte Apparat genannt ist.

### Brennpunkt.

Brennpunkt ist die Temperatur, bei welcher die Oberfläche des Öles auf vorübergehende Annäherung einer Flamme fortdauernd brennt.

Die Bestimmung erfolgt im Anschluß an die Ermittlung des Flammpunkts im offenen Tiegel, Fig. 69, oder im Penskyapparat nach Abnahme des Deckels und schneller Wiedereinführung eines Thermometers. Die Temperatur wird 2 bis  $6^\circ$  je min bis zum Brennpunkt gesteigert. Die horizontal geführte Zündflamme darf nur 1 bis 2 s bei der Prüfung dem Öl genähert werden und dieses nicht berühren, da durch Überhitzung des Öles zu niedrige Zahlen erhalten werden.

Der Brennpunkt liegt  $20$  bis  $60^\circ$  höher als der Flammpunkt im offenen Tiegel bzw. bis  $100^\circ$  und darüber höher als im Penskyapparat.

### Optische Prüfungen.

Optische Drehung. Die Drehung der Polarisationssebene wird bei der Prüfung auf Harzöl, zur Unterscheidung von unverseifbaren Ölen aus Wollfettölein, die optisch aktiv sind ( $[\alpha]_D + 18$  bis  $+28^\circ$ ), oder aus technischem Olein ( $[\alpha]_D = +4,8$  bis  $+9,6^\circ$ ) und Mineralölen mittels Laurentschen Halbschattenapparats von Schmidt und Haensch, Berlin, festgestellt. Wegen der Schwierigkeit der Beobachtung der Farbgleichheit bei den meistens, auch in Lösung noch etwas zu dunkel erscheinenden Mineralölen ist ein Landoltscher Apparat mit dreifach geteiltem Gesichtsfeld vorzuziehen. (Siehe Kapitel „Zucker“, Bd. IV.)

Mineralöle zeigen Drehungen von 0 bis  $1,2^\circ$ , vereinzelt bis  $+3,1^\circ$ ; die Drehung ist im allgemeinen um so höher, je höher der Siedepunkt liegt; Harzöle von  $+30$  bis  $44^\circ$  (nach Demski - Morawski bis  $50^\circ$ ).

Von fetten Ölen haben nur Sesamöl und Ricinusöl stärkere Drehung, nämlich ersteres  $+3,1$  bis  $9^\circ$ , letzteres  $+40,7$  bis  $43^\circ$ .

Von stark gefärbten Ölen, deren breitere Schichten von dem schwachen Natriumlicht nicht hinreichend durchdrungen werden, wird der Ablenkungswinkel in einer Lösung des Öles in einem wasserhellen indifferenten Mineralöl, Petroleumbenzin oder Benzol bestimmt. Die Berechnung der spezifischen Drehung  $[\alpha]_D$  des ursprünglichen Öles ergibt sich nach folgenden Formeln:

$$\text{I. } [\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d} \quad \text{II. } [\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d} \quad \text{III. } [\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$$

In diesen Formeln bedeutet  $\alpha$  den abgelesenen Ablenkungswinkel,  $l$  die Länge der Flüssigkeitsschicht in Dezimetern,  $d$  das spez. Gewicht der Lösung,  $p$  den Prozentgehalt an dem zu prüfenden Öl (g Substanz in 100 g Lösung),  $c$  Konzentration (g Substanz in 100 ccm Lösung). Formel I benutzt man bei reinen Ölen, Formel II und III bei Lösungen.

Brechungskoeffizient. Diese Eigenschaft wird bei der Mineralschmierölprüfung ebenfalls zum Nachweis von Harzölen bestimmt. Man benutzt das Zeiss'sche Refraktometer (S. 548).

Hochsiedende Harzöle haben  $n = 1,530$  bis  $1,550$ , Mineralschmieröle  $1,475$  bis  $1,517$ .

## Chemische Prüfungen.

### Säuregehalt und freies Alkali.

Freie Mineralsäure, deren Gegenwart auf mangelhafte Raffination der Öle zurückzuführen wäre, kommt in Schmierölen äußerst selten vor, eher findet man gelegentlich freies Alkali, und zwar bei Ölen, bei denen schlechte Auswaschung der Raffinationslaugen stattgefunden hat, oder die zwecks Verdickung oder zur Erlangung von Emulsionsfähigkeit mit Alkaliseife versetzt waren; im letzteren Falle ist die alkalische Reaktion eine Folge der hydrolytischen Spaltung der Seife bei Wasserzusatz.

1. Qualitativer Nachweis von Mineralsäure. Etwa 100 ccm Öl werden mit der gleichen bis doppelten Menge heißen destillierten Wassers im Scheidetrichter oder Kolben kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen in der Wärme filtriert man die wässrige Schicht durch ein angefeuchtetes Faltenfilter und gibt zum Filtrat einige Tropfen Methylorange (Lösung von 0,3 g in 1 l Wasser). Bei Gegenwart von Mineralsäure, aber auch von niederen wasserlöslichen Fettsäuren und Naphthensäuren, tritt Rotfärbung ein. Daher muß man bei Eintreten der Rotfärbung noch mit Bariumchlorid prüfen und feststellen, ob auf Zusatz von Salzsäure und Erwärmen Bariumsulfat niederfällt. Bei positivem Ausfall dieser Probe muß allerdings noch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß Natriumsulfat zugegen war, das in minimalen Mengen in raffinierten Ölen vorkommen kann und im Zweifelsfall quantitativ neben dem Gesamtgehalt an  $\text{SO}_4$ -Ionen zu bestimmen ist.

Freies Alkali läßt sich in wässrigem Auszug durch Phenolphthalein erkennen.

2. Quantitativer Nachweis von Mineralsäure oder freiem Alkali geschieht in analoger Weise wie der qualitative Nachweis, nur wird ein aliquoter Teil der angewandten Wassermenge nach Zusatz der entsprechenden Indikatoren mit  $\frac{n}{10}$ -Alkali oder -Säure titriert. Durch Umrechnung auf die Gesamtwassermenge läßt sich der Gehalt an Säure oder Alkali berechnen. Im Zweifelsfall erfolgt nach dem Vorhergesagten die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure mittels Bariumchlorid und Bestimmung des Aschengehaltes mit Rücksicht auf Gegenwart von Natriumsulfat.

Freie organische Säuren finden sich in sehr kleinen Mengen in fast allen Schmierölen aus Erdöl als Naphthensäuren, in Schmierölen aus Teeren (Urteeren) als Phenole (sog. saure Öle), in schwankenden, z. T. sehr erheblichen Mengen als Fettsäuren in fetten Ölen, in denen sie durch spontane Zersetzung der Glyceride entstehen. Da diese Fettsäuren sowie die harzartigen Körper oder Naphthencarbonsäuren

schwankendes Molekulargewicht haben, so wählt man in der Mineralöl- bzw. Schmierölindustrie als Einheit bei Angabe des Säuregehalts in der Regel Schwefelsäureanhydrid, in der Fettindustrie dagegen die „Säurezahl“, d. h. die Anzahl mg KOH, die zur Neutralisation von 1 g Öl erforderlich sind, oder die ihr äquivalente Menge Ölsäure. 1% Säure berechnet als  $\text{SO}_3 = \text{Säurezahl } 14 = 7,05\% \text{ Ölsäure}$ .

3. Die quantitative Bestimmung der freien organischen Säure erfolgt bei durchsichtigen Ölen titrimetrisch in benzol-alkoholischer Lösung. Das Lösungsgemisch von 2 Teilen Benzol und 1 Teil Alkohol (Loebell, Chem.-Ztg. 35, 276; 1911) wird mit etwa 2 ccm einer 2proz. alkoholischen Lösung von Alkaliblauf 6 B und tropfenweise mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge versetzt, bis die Färbung in ein deutliches Rot umschlägt. Mit diesem so neutralisierten Gemisch sind vor der Titration alle zu benutzenden Gefäße auszuspülen. Man wägt das Öl (2 bis 10 g) in den Kolben ein oder benutzt zum Abmessen des Öles eine kleine Pipette in Form eines Scheidetrichters, der von der Hahnbohrung bis zu einer im Halse angebrachten Marke 5 bzw. 10 ccm faßt und spült den in der Pipette haftenden Ölrest mit etwa 40 bis 50 ccm des angegebenen Lösungsgemisches in den Kolben. Nach Zusatz von 2 ccm Alkaliblauf-Lösung wird mit alkoholischer  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge (96 proz. Alkohol) titriert, bis die blaue Farbe, im durchfallenden Licht beobachtet, über violett in ein deutliches Rot umgeschlagen ist. Auch bei künstlich gefärbten Ölen ist dieses Verfahren anwendbar.

Für häufige Prüfungen von Ölen auf Säuregehalt empfiehlt sich nach Holde eine graduierte Bürette, welche die Prozentgehalte an freier Säure, berechnet als %  $\text{SO}_3$ , Säurezahl oder Ölsäure, bei Anwendung von 10 ccm Öl und genau  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, unmittelbar abzulesen gestattet. Bei einem mittleren spez. Gewicht der Öle von 0,915 entspricht der Raum von 22,9 ccm 1%  $\text{SO}_3$ .

Hat man nicht 10 ccm Öl angewendet, so ermittelt man den Säuregehalt  $x$ , als %  $\text{SO}_3$  berechnet, bei Benutzung der gewöhnlichen in Kubikzentimeter geteilten Bürette nach der Formel

$$x = \frac{\text{Anzahl ccm Lauge} \times \text{Titer, ausgedrückt in mg SO}_3 \times 100}{\text{angewandte Ölmenge in g}},$$

bzw. die Säurezahl nach der Formel

$$\text{S.-Z.} = \frac{\text{Anzahl ccm Lauge} \times \text{Titer, ausgedrückt in mg KOH}}{\text{angewandte Ölmenge in g}},$$

z. B. 5,65 g Öl verbrauchen 3,20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge (1 ccm = 5,611 mg KOH = 4 mg  $\text{SO}_3$ ).

$$x\% \text{ SO}_3 = \frac{3,20 \cdot 0,004 \cdot 100}{5,65} = 0,227\% \text{ SO}_3.$$

$$\frac{3,20 \cdot 5,611}{5,65} = \text{Säurezahl } 3,18 = \frac{3,20 \cdot 0,0282 \cdot 100}{5,65} = 1,65\% \text{ Ölsäure.}$$

Von undurchsichtigen Ölen werden 20 ccm in einem mit Glasstopfen verschlossenen Meßzylinder von 100 ccm Inhalt mit 40 ccm neutralisiertem Alkohol (bei dicken Ölen unter Erwärmung) gut durchgeschüttelt. Nach Trennung der Flüssigkeiten wird die Hälfte der alkoholischen Schicht (erforderlichenfalls unter Berücksichtigung ihrer Vergrößerung durch Aufnahme alkohollöslicher Anteile) abgegossen, mit neutralisiertem Alkohol verdünnt und nach Zusatz von 2 ccm Alkaliblauf 6 B mit  $\frac{n}{10}$ -alkoholischer Natronlauge (Alkohol 96 proz.) unter Benutzung oben beschriebener Bürette titriert. Beträgt der gefundene Säuregehalt über 0,03% (berechnet als  $\text{SO}_3$ ), so muß noch mehrfach nach Abgießen des Alkoholrestes der in dem Zylinder verbliebene Ölrest mit 40 ccm Alkohol geschüttelt und von neuem titriert werden. Die Summe der bei sämtlichen Titrierungen gefundenen Säuregehalte entspricht der vorhandenen Säuremenge.

Man kann auch ohne allzugroßen Fehler, statt mehrere Ausschüttelungen vorzunehmen, die nachfolgenden für bestimmte Werte des Säuregehaltes der 1. Ausschüttelung ( $A_1$ ) empirisch ermittelten Korrekturen ( $k$ ) für die zweite und folgenden Ausschüttelungen in Rechnung bringen.

Tabelle 27.

Korrekturen für Säurebestimmungen (ber. als %  $\text{SO}_3$ ).

$A_1$	0,025	0,027	0,029	0,030	0,032	0,033	0,040	0,047	0,054	0,062	0,069	0,073
$k$	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015	0,016
$A_1$	0,077	0,081	0,085	0,089	0,091	0,093	0,095	0,097	0,099	0,102	0,105	0,108
$k$	0,017	0,018	0,019	0,020	0,021	0,022	0,023	0,024	0,025	0,026	0,027	0,028
$A_1$	0,112	0,115	0,121	0,127	0,133	0,139	0,145	0,147	0,149	0,151	0,153	0,155
$k$	0,029	0,030	0,031	0,032	0,033	0,034	0,035	0,037	0,040	0,042	0,045	0,047
$A_1$	0,157	0,159	0,161	0,163	0,165	0,167	0,169	0,171	0,173	0,175	0,177	0,179
$k$	0,050	0,052	0,055	0,057	0,060	0,062	0,065	0,067	0,070	0,072	0,075	0,077

Beträgt der Säuregehalt der 1. Ausschüttelung mehr als 0,2% (berechnet als  $\text{SO}_3$ ), dann ist eine 2. und evtl. 3. Ausschüttelung vorzunehmen.

Auch für den vorliegenden Fall ist die Rechnung die gleiche wie oben, da die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge zur Titrierung von 10 ccm Öl, nämlich der Hälfte des im ganzen angewandten Öles, benutzt wurden.

Von festen Fetten oder salbenartigen Ölen, bei denen das Abmessen von 10 ccm bei Zimmerwärme unmöglich ist, wägt man 3 bis 5 g Substanz ab, löst in neutralem Benzol-Alkohol und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge unter Verwendung einer in Kubikzentimeter geteilten Bürette.

Über die Säurebestimmung bei seifenhaltigen Ölen siehe S. 515, bei Harzen siehe diese.

Bei Schmierölen aus Teeren bestehen die sauren Bestandteile aus Phenolen, die durch Titration nicht bestimmbar sind und unter Umständen auch daneben aus Carbonsäuren z. B. bei Urteer (Marcusson, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 201; 1921), die sich durch ihre

Löslichkeit in Scdälösung von Phenolen unterscheiden. Versuchsausführung siehe S. 393. Hat man neben Phenolen noch mit aliphatischen Fettsäuren zu rechnen, so lassen sich diese in Form von Natronsalzen durch Kochsalz aussalzen oder, wie eben erwähnt, durch Scdälösung abtrennen. Da Phenole auf Zusatz der ersten Tropfen  $\frac{n}{10}$ -Lauge bei Gegenwart von Phenolphthalein nicht auf den Indikator sauer reagieren, dieser also sofort rot wird, ebenso Alkaliblauf 6B, so würden sich Carbonsäuren wie Naphthensäuren neben Phenolen titrieren lassen.

Unterscheidung von Naphthensäure und Fettsäure (nach Davidsohn, Seifensiederztg. 36, Nr. 51/52; 1909). Die als Alkaliseife nach Spitz und Hönig (siehe S. 498) von dem Öl getrennte Säure wird in Wasser gelöst, mit 10 proz. Magnesiumchloridlösung im Überschuß versetzt, gekocht und vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingeeengt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; eine weiße Ausscheidung deutet auf Naphthensäure.

Nach Marcusson (Chem. Umsch. 15, 165; 1908; Zeitschr. f. angew. Chemie 30, 288; 1917) geben Leinölsäuren ebenso wie Naphthensäuren wasserlösliche Magnesiumsalze, doch bilden Naphthensäuren mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure und  $\frac{1}{2}$  Volumen 40 proz. wässrigem Formaldehyd in Äther schwerlösliche Formolite, während die Umwandlungsprodukte der Fettsäuren sich in Äther lösen. Ferner haben technische Naphthensäuren niedrigere Jodzahl, nach Waller 5,5 bis 30,7 und V.-Z. 87 bis 157, und höheres spez. Gewicht (0,963/998) als Fettsäuren.

### Gehalt an Harz.

Die natürlichen Harze der Mineralschmieröle. Harzartige Stoffe finden sich auch in unverfälschten Mineralölen in nicht unerheblichen Mengen in kolloidalem Zustande gelöst (Holde, Kolloidzeitschr. 1908, 274; Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 6; 1908). Alkoholunlösliche Harze sind die in allen dunklen residuenhaltigen Ölen sich vorfindenden schwarzen Asphalt- und Pechstoffe (siehe S. 450 f.).

Der Gehalt an natürlichen, in 70 proz. Alkohol löslichen Harzen beträgt in hellen Mineralölen meistens nicht mehr als 0,6%, in dunklen Mineralölen nicht mehr als 1%, in schlecht raffinierten Ölen finden sich bis zu 3,5%. Wie die Asphalt- und Pechharze sind diese, auch alkohollöslichen Harze sämtlich in Benzol leicht löslich. Die für Kolophonium charakteristische Morawskische Reaktion (siehe S. 490) geben diese Harze nicht. Einzelne dieser Harze sind völlig neutral.

Als Übergangsstufen von den öligen Stoffen zu den spröden Asphaltharzen schieden Holde und Eickmann (Mitteilungen 25, 148; 1907) aus Mineralschmierölen 2 bis 3% weiche bis spröde Harze ab, die sich durch feinverteilte Knochenkohle aufsaugen lassen. Über die chemische Natur dieser Körper siehe auch Marcusson (Chem.-Ztg. 39, 581; 1915; Zeitschr. f. angew. Chemie 29, 346; 1916; Mitteilungen 34, 374; 1916).

Träger des Verharzungsvermögens von Dampfturbinenölen hat F. Schwarz (Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 385; 1913) in den acetone-löslichen Teilen (10 bis 30%) der Öle gefunden. Im Acetonextrakt

finden sich neben den stark zur Verharzung neigenden sauerstoff- und schwefelhaltigen Bestandteilen noch erhebliche Mengen beständiger Öle. Durch Ausschütteln des in Benzin gelösten Acetonextraktes mit Ricinusöl können die harzartigen Stoffe weiter angereichert werden.

**Nachweis von Kolophonium.** Weder Kolophonium, d. i. der Rückstand der Destillation von Kiefern- oder Fichtenharz, noch andere Naturharze werden im allgemeinen ohne weitere Beimischungen als Zusatz zu Mineralschmierölen verwendet. Wichtig ist die quantitative Bestimmung in Asphaltklebmassen, siehe S. 433, Seifen, Firnissen u. dgl. (Kapitel „Fette und Öle“).

Qualitative Prüfung ist bei säurefreien Ölen nicht erforderlich, da Kolophonium sich durch erhöhten Säuregehalt verrät. Eine Säurezahl von 14 (= 7,05% Ölsäure = 1%  $\text{SO}_3$ ) entspricht etwa 9% Kolophonium, da dieses im wesentlichen aus Abietinsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (amerikanisches Harz) oder der isomeren Pimarsäure (französisches Harz) besteht und je nach dem Gehalt an Nebenbestandteilen die Säurezahl 140 bis 180 besitzt.

8 bis 10 ccm Öl werden im Reagensglas mit dem gleichen Volumen 70 proz. Alkohol heiß durchgeschüttelt. Die abgekühlte alkoholische Schicht wird durch ein mit 70 proz. Alkohol angefeuchtetes Filter filtriert, das Filtrat wird eingedampft. Der Rückstand hat bei Gegenwart von Kolophonium harzartige, nicht ölige Konsistenz; er wird in etwa 1 ccm Essigsäureanhydrid unter Verreiben mit dem Glasstab kalt gelöst und gibt auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure (spez. Gew. 1,53) bei Gegenwart von Kolophonium Violettfärbung, die nach einigem Stehen in ein unbestimmtes Braun umschlägt (Morawskische Reaktion). Mit alkoholischer Natronlauge reagiert der Rückstand unter Bildung von Harzseife; aus der wässrigen Lösung lassen sich durch Mineralsäure klebrige, beim Schütteln sich zusammenballende Harzteile abcheiden.

### **Verharzungsvermögen und Sauerstoffaufnahme in dünner und dicker Schicht.**

**Verharzungsvermögen.** Hohe Anforderungen an die Unveränderlichkeit der Öle während des Schmiervorgangs stellt man bei den Dampfturbinen, in denen das Öl lange auf höhere Temperaturen erhitzt wird, und bei sämtlichen Ölen, die in Ringschmierlagern benutzt werden, bei denen auf lange Zeit immer wieder das nämliche Öl auf die Lager gelangt.

Mineralölraffinate zeigen weder bei Zimmerwärme noch bei höheren Wärmegraden (50 bis 100°) nach monatelangem Stehen Verharzungserscheinungen; in dünner Schicht dagegen, auf 100° erhitzt, verflüchtigen sich fast sämtliche hellen Maschinenöle schon in 35 h bis auf Spuren.

Dunkle Rückstandsöle verharzen bei Zimmerwärme etwas, bei höheren Wärmegraden (50 bis 100°) erheblicher; pechreiche Öle verharzen bei 50 bis 100° völlig, wobei die leichteren Kohlenwasserstoffe sich zum größeren Teil verflüchtigen, zum geringeren Teil oxydieren oder

polymerisieren und Pech- und Asphaltstoffe sich im Rückstand erheblich anreichern. Z. B. sind dunkle Wagenöle in dünner Schicht bei 100° schon nach 35 h klebrig oder eingetrocknet. Bei 50° sind in dünner Schicht auch Wagenöle nur dickflüssiger und wenig klebrig geworden, während Rüböle nach dieser Zeit fast ganz eintrocknen. Dunkle Öle verharzen auch weniger, wenn Asphalt- und Pechstoffe aus ihnen entfernt sind, weshalb die Bestimmung dieser Stoffe bei dunklen Ölen, insbesondere auch bei Heißdampfzylinderölen wichtig ist (siehe S. 350 ff.).

1. Qualitative Prüfung. Man breitet 1 Tropfen Öl auf einer Glasplatte (5 × 10 cm) gleichmäßig aus, erhitzt Maschinenöle und Wagenachsenöle auf etwa 50°, Dampfzylinderöle auf etwa 100° und beobachtet von Zeit zu Zeit, etwa täglich einmal, nach dem Erkalten die Konsistenz der Ölschicht.

Die beim Erhitzen der Mineralöle verbleibenden Harze sind in Benzin nicht oder nur unvollkommen löslich; in Benzol lösen sie sich dagegen fast völlig auf.

2. Quantitative Prüfung, sog. Kießlingsche Verharzungskonstanten (Chem.-Ztg. 30, 932; 1906; 31, 328; 1907; 33, 529; 1909; Chem. Umsch. 13, 302; 1906; 16, 3; 1909; Petrol. 3, 108, 938; 1907/08), Teer- und Kokzahl sowie Verteerungs- und Verkokungszahl: Unter „Teerzahl“ versteht Kießling die beim Erwärmen des Öls mit alkoholischer Natronlauge in diese übergehenden und nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung durch Benzol herauslösbaren Stoffe, unter „Kokzahl“ die Menge der nach Entfernung der teerartigen Bestandteile des Öles in Petroläther unlöslichen kokartigen Stoffe. Wird das Öl in bestimmter Weise längere Zeit erhitzt und die teer- bzw. kokartigen Stoffe abermals bestimmt, so stellt ihre Menge die sog. „Verteerungs- bzw. Verkokungszahl“ dar. Diese Ausdrücke sind nicht gut gewählt, weil eigentliche Teer- und in Benzol unlösliche Kokstoffe gar nicht bei der Kießlingschen Probe in Betracht kommen.

Teerzahl. 50 g Öl werden mit 50 ccm alkoholischer Natronlösung (50 g Alkohol und 50 g einer 7,5% Natriumhydrat enthaltenden wässrigen Lösung) in einer mit Steigrohr versehenen Flasche auf etwa 80° erwärmt; man setzt einen Stopfen auf und schüttelt 5 min lang kräftig durch, läßt in einem Scheidetrichter in der Wärme absitzen und filtriert nach dem Erkalten einen möglichst großen Teil der teerartigen Bestandteile des Öles enthaltenden Natronlösung in einen Meßzylinder ab. Die klare Lösung wird im Scheidetrichter angesäuert und durch zweimalige Ausschüttelung mit je 50 ccm Benzol ausgezogen; die Benzollösung wird eingeeengt und der Rest in gewogener Schale zur Trockne verdampft und gewogen. Das so erhaltene Gewicht wird zunächst auf 50 ccm Laugenschicht, dann auf 100 g Öl umgerechnet.

Kokzahl. Ist das ursprüngliche Öl in Petroläther nicht klar löslich, so wird das, wie vorstehend beschrieben, durch Ausschütteln mit Natronlauge von teerigen Bestandteilen befreite Öl unter Nachspülen der Versuchsflasche, des Scheidetrichters und Filters mit 500 ccm Petroläther behandelt, von dem zwischen 30 und 80° nicht weniger

als 90% überdestillieren. Man läßt über Nacht stehen und filtriert dann die abgetrennten kokartigen Bestandteile durch ein bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter ab; zur Entfernung von anhaftendem Öl wird mit Petroläther, zur Entfernung des im Kok und Filter vorhandenen Natrons mit heißem Wasser gründlich nachgewaschen. Das Filter wird dann bei 105° getrocknet und gewogen; die Gewichts-differenz ergibt die Menge der kokartigen Stoffe.

Zur Ermittlung der sog. Verteerungs- und sog. Verkokungszahl wird das Öl 50 h auf 150° erhitzt und dann die Menge der teer- und kokartigen Stoffe abermals in der wie vorstehend angegebenen Weise festgestellt. Zur bequemen Konstanthaltung der Temperatur während der Erhitzung hat sich ein elektrisch geheiztes Ölbad der Firma Heraeus, Hanau, bewährt. Über ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung der Verteerungszahl siehe S. 403.

Bei Maschinenölen verschiedener Provenienz erhielt Kißling folgende Werte:

pennsylvanische Öle: Verteerungs- + Verkokungszahl	0,2 bis 0,5
russische Öle: . . . . . „ + „	1,2
Texasöle: . . . . . „ + „	2,2 bis 2,8

Je höher bei einem Schmieröl diese Konstanten ausfallen, um so veränderlicher ist das Öl im Betrieb.

Bei der von Kißling angegebenen Arbeitsweise scheiden stark verharzende Öle bei der Behandlung mit Lauge klumpige, weder im Öl noch in der Lauge lösliche Massen aus, die eine scharfe Abtrennung der Teer- und Kokstoffe vom unangegriffenen Ölerschweren. Schwarz und Marcusson (Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 385; 1913) erhitzen daher die Öle nur auf 120°, wobei eine Kokbildung in merklichen Mengen überhaupt nicht stattfindet, so daß nur die Bestimmung der Verteerungszahl erforderlich wird. Die vom Öl getrennte Laugenschicht soll noch einmal mit 30 ccm leicht siedendem Benzin gewaschen werden, um die geringe Menge anhaftenden Öls zu entfernen. Bei dieser Arbeitsweise werden nach Kantorowicz (Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 432; 1913; vgl. auch die Beobachtungen Holdes über Hydrolyse alkoholisch-wässriger Seifenlösungen, Holde, S. 629) stets teerartige Substanzen durch das Benzin mit ausgezogen, weshalb die Teerzahlen zu niedrig ausfallen.

Die Sauerstoffaufnahme der Mineralöle kommt bei technischen Untersuchungen der Öle nur selten in Frage; Versuchsvorschrift siehe Holde, S. 277ff.

### **Angriffsvermögen auf Metalle, Zement u. dgl.**

**Maschinen- und Wagenöle.** Das Angriffsvermögen säurefreier Mineralöle sowie phenolhaltiger Schmieröle aus Urteer auf Lagermetalle ist bei den in Frage kommenden Temperaturen gleich Null oder verschwindend gering. Zur Prüfung, z. B. bei vergleichenden Prüfungen säurehaltiger Öle, werden blank geschmirgelte, gewogene Platten der Metalle, 30 × 30 × 3 mm, möglichst lange mit dem zu prüfenden Öl in Glas- oder Porzellanschalen, vor Staub geschützt, bei Zimmerwärme

oder bei 50° im Luftbade behandelt. Von Zeit zu Zeit, z. B. nach 1 bis 4 Wochen, werden äußere und Gewichtsveränderungen der Platten nach Reinigung mit Fließpapier und Äther ermittelt.

Bei zehnwöchiger Lagerung in roher Naphthensäure von der Säurezahl 162 bei Zimmerwärme ergeben sich nach Schirmowsky (Petrol. 8, 1423; 1912/13) folgende Verluste: Aluminium 0, Eisen 0,008 %, Zinn 0,012 %, Kupfer 0,030 %, Zink 0,408 %, Blei 0,580 %. Es zeigt sich also, daß Zink und Blei sehr stark von Naphthensäuren angegriffen werden. Auf die Gefahren der Verbleiung von Gefäßen, in denen naphthensäurehaltige Mineralöle verarbeitet werden oder lagern, z. B. bei Transformatoren, hat wiederholt F. Frank in Vorträgen neuerdings hingewiesen.

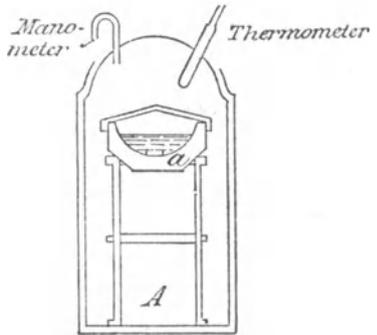


Fig. 70. Autoklav zur Bestimmung des Angriffsvermögens von Ölen auf Metall.

**Dampfzylinderöle.** Bei Gegenwart von gespanntem Dampf greifen die Schmieröle die in Frage kommenden Metalle nur bei Gegenwart erheblicher Mengen fetten Öles merklich an, da dieses durch den gespannten Dampf in freie Fettsäuren und Glycerin gespalten wird. Für Zink und Blei gilt natürlich die Angreifbarkeit durch Naphthensäuren auch bei Abwesenheit von fettem Öl.

25 bis 30 g Öl werden in einer mit einem Kupferblech lose bedeckten Achatschale *a* (Fig. 70) mit einer blank geschmirgelten, gewogenen Gußeisenplatte von 30 × 30 × 3 mm in einem

zur Hälfte mit Wasser gefüllten Autoklaven *A* der Einwirkung des hochgespannten Dampfes ausgesetzt (Fig. 71). Das Manometer *c* mit selbsttätiger Regulierung des Druckes hält die Dampfspannung



Fig. 71. Autoklav mit selbsttätiger Abstellung der Gaszufuhr und automatischer Druckeinstellung.

auf der durch die Anfangseinstellung des Zeigers gegebenen Höhe (z. B. 10 Atm). Die in die Gaszuführung eingeschaltete Weckeruhr *A* mit selbsttätiger Hahnschließung *a* unterbricht zu dem eingestellten

Zeitpunkt die weitere Erhitzung. Die nach Abkühlung der Gefäße ermittelte Gewichtsabnahme der mit Fließpapier und Äther gereinigten Platte zeigt das Angriffsvermögen des Öles. In dem zurückgebliebenen Öl kann die Menge der freien Fettsäuren, insoweit dieselben nicht an das Metall gebunden als Eisenseifen vorhanden sind, bestimmt werden. Die Zeitdauer der Versuche erstreckt sich auf vier- bis sechs- oder, wenn bis dahin kein merklicher Angriff des Metalls stattgefunden hat, auf zehnstündige Erhitzung.

**Angriffsvermögen auf Zement und Beton.** Zement und Beton sind gegen die Einwirkung von Teer und Mineralölen, sofern sie säurefrei sind, unempfindlich; so haben sich Betonreservoirs für Mineralöle bisher gut bewährt. Fette Öle üben dagegen nach den bisherigen Erfahrungen auf Zement und Beton eine zersetzende, wohl auf die Anwesenheit freier Fettsäuren zurückzuführende Wirkung aus (Tonind.-Ztg. 1912, 100).

### Prüfung auf Wasser.

Qualitativ siehe S. 453. Vgl. auch Trübungen heller Öle durch Wasser S. 452.

Quantitativ: In einer 6 bis 10 cm weiten Glasschale werden 10 bis 12 g des durchgeschüttelten Öles (von wasserreichen Ölen 3 bis 5 g, gehörig gemischt mit 10 bis 15 g des durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtration entwässerten Öles) so lange auf stark kochendem Wasserbad erhitzt, bis beim Rühren mit dem Glasstab der Schaum an der Oberfläche verschwunden ist. Die Wasserdampfbläschen werden mit dem Stabende an den Wandungen der Schale zerdrückt. Aus der nach dem Erkalten der Schale festgestellten Gewichtsabnahme des ursprünglichen Öles, abzüglich der Gewichtsabnahme einer entsprechend behandelten gleichen Menge entwässerten Öles, ergibt sich der Gehalt an Wasser. Bei schwer verdampfbaren Dampfzylinderölen kann die Ausführung des blinden Versuchs unterbleiben.

Das Verfahren von Marcusson (S. 341) dient zur quantitativen Bestimmung des Wassers in Schmierölen, die beträchtliche Mengen Wasser enthalten, ferner auch bei Ölen mit leicht flüchtigen Stoffen.

### Gehalt an Asche.

Die Bestimmung wird zur Kennzeichnung des Raffinationsgrades ausgeführt. Nicht sorgfältig raffinierte Öle enthalten meistens noch kleine Mengen Alkalseife (Alkalisalze von Sulfonaphthensäuren, entsprechend 0,1 bis 0,2% Natriumsulfat), welche beim Schütteln des Öls mit phenolphthaleinhaltigem Wasser oder wässrigem Alkohol infolge von Hydrolyse der Seife Rotfärbung ergeben. Gut raffinierte Maschinenöle dürfen höchstens 0,01 %, Zylinderöle bis 0,1 % Asche enthalten; letztere darf aber keine Alkalien in merklicher Menge aufweisen, besteht meistens aus Eisenoxyd.

### Zusätze von Seife.

Manchen Mineralölen werden zur Erhöhung ihrer Konsistenz Tonerde-, Kalk- oder Alkalseife, letztere auch zur Erzielung einer gewissen Emulgierbarkeit mit Wasser, zugesetzt (siehe S. 522). Spuren Seife, welche beim Laugen der mit Schwefelsäure raffinierten Öle aus den Naphthen- und Naphthensulfosäuren entstehen, finden sich auch in nicht genügend sorgfältig raffinierten Ölen. Dampfturbinenöle müssen durchaus seifenfrei sein, denn schon ein sehr geringer Seifengehalt verursacht störende Schlamm- und Schmutzbildung in der Umlaufschmierung.

**Qualitativ.** Ein merklicher Gehalt an Alkalseife verursacht beim Schütteln des Öles mit Wasser weiße, schleimige Emulsionen. Diese rötlichen alkoholischen Phenolphthaleinlösungen infolge von Hydrolyse der Seife und werden beim Behandeln mit Mineralsäuren infolge Zersetzung der Seife zerstört. In der mineral-sauren Lösung sind die Seifenbasen, wie Kalium, Natrium, Calcium, Tonerde usw., nachzuweisen. Ammoniakseife verrät sich durch den Geruch nach Ammoniak, besonders nach dem Erwärmen des Öls mit Natronlauge; sie zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade völlig in freie Fettsäure und Ammoniak, unter Aufhebung der Fähigkeit des Öles zu emulgieren.

### Emulgierungsprobe:

a) Für Dampfzylinderöle u. dgl. (Vorschrift des Eisenbahnzentralamts, Berlin):

10 ccm Öl und 10 ccm destilliertes Wasser werden im 20 mm weiten Reagensglas bei 85° 1 min lang geschüttelt. Als nicht emulgierend wird ein Öl angesehen, wenn sich Öl und Wasser nach einstündigem Stehen bei 85° trennen, und wenn die Zwischenschicht < 1 mm stark ist; als schwach emulgierend, wenn die Zwischenschicht nicht > 2 mm ist. Trennt sich Öl vom Wasser nicht, oder bilden sich mehr als 2 mm Zwischenschicht, so gilt die Ölprobe als emulgierend.

b) Für Maschinenöle (besonders Turbinenöle) bei Zimmerwärme:

10 ccm Öl und 10 ccm destilliertes Wasser werden im Meßzylinder von 25 ccm Inhalt mit eingeschlif-fenem Stopfen 5 min lang bei Zimmerwärme geschüttelt. Man liest nach einstündigem Stehen bei Zimmerwärme an der Teilung ab, wie weit sich die Schichten getrennt haben.

Vorstehende beide Proben haben in der Praxis mangels genügender Übereinstimmung bei Wiederholungsversuchen nicht befriedigt. Dagegen hat die folgende Methode von Conradson (Proc. Am. Soc. Test. Mat. 16, II, 273; 1916 durch W. A. Hamor, M. A. und F. W. Padgett, M. S. The Technical Examination of Crude Petroleum, Petroleum Products and Natural Gas, New York 1920) gute Übereinstimmung gegeben:

In Meßzylindern von 250 ccm Inhalt werden 20 ccm dest. Wasser und 100 ccm Öl durch einen Dampfstrom 10 Min. lang durchgewirbelt und dann 1 Std. im Wasserbad von 55° belassen. Dann wird an der Teilung die Menge des abgesetzten Wassers, der Emulsion, des klaren Öls und des Wassers in der Emulsion festgestellt.

**Quantitativ.** 1. Das nur bei Abwesenheit von Seifen wasserlöslicher Säuren<sup>1)</sup> anwendbare Verfahren beruht darauf, daß Mineralsäure aus der im Öl vorhandenen Seife freie Fettsäure abscheidet und nach Auswaschen der überschüssigen Mineralsäure der ursprüngliche Säuregehalt des Öles sich um eine der Seifenmenge äquivalente Menge freier Fettsäure erhöht.

10 g Öl werden im Scheidetrichter mit etwa 100 ccm Äther und 5 bis 10 ccm verdünnter Salzsäure stark geschüttelt. Man läßt die untere salzsaure Schicht ab, zieht sie noch ein- bis zweimal mit etwa je 30 ccm Äther aus und prüft sie nach dem üblichen Gang der qualitativen anorganischen Analyse auf die Natur der Seifenbasis. Man wäscht die vereinigten Ätherlösungen mit konz. Glaubersalzlösung, dann zweimal mit wenig destilliertem Wasser<sup>2)</sup>, bis die Waschflüssigkeit gegen Silbernitrat nicht mehr reagiert. Bei hellen Ölen wird hierauf nach Zusatz von etwa 30 ccm neutralen Alkohols unter Anwendung von Phenolphthalein, bei dunklen Ölen unter Benutzung von Alkaliblauf als Indikator, die freie Säure titriert. Von dem so festgestellten Gesamtfettsäuregehalt wird die im ursprünglichen Öl vorhandene Menge freier Fettsäure subtrahiert und die Differenz der Berechnung des Seifengehalts zugrunde gelegt.

Von den in der titrierten ätherischen Schicht enthaltenen Alkali-seifen ist bei erheblichem Seifengehalt nun noch das Molekulargewicht der Fettsäuren zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird das Lösungsmittel verjagt, der Rückstand in leicht siedendem Petroläther und 50 proz. Alkohol aufgenommen und das Mineralöl völlig entfernt (siehe S. 498). Aus der Seifenlösung werden nach S. 499 die Fettsäuren abgeschieden und deren Verseifungszahl (siehe unten) bestimmt. Aus der Verseifungszahl V.-Z. berechnet sich das Molekulargewicht  $m$  nach der Formel:  $m = 56110/V.-Z.$

Beispiel: Ist das Molekulargewicht zu 300, die als Seife vorhandene Fettsäure zu 28 (berechnet als Säurezahl) ermittelt, und ist die Seifenbasis Kalk, so ergibt sich der Gehalt an Kalkseife nach der Formel:

$$2 \text{ KOH} : \text{Ca} (m - 1)_2 = \text{Säurezahl} : x \\ 112,22 : 638 = 28 : x; \quad x = 15,92\% \text{ Kalkseife.}$$

Für Natronseife würde die Gleichung lauten:

$$\text{KOH} : \text{Na} (m - 1) = \text{Säurezahl} : x, \quad 56,11 : 322 = 28 : x; \\ x = 16,07\% \text{ Natronseife.}$$

Findet man einen Seifengehalt unter 5%, so kann man ohne nennenswerten Fehler das mittlere Fettsäuremolekulargewicht 300 der Rechnung zugrunde legen und so die umständliche Abscheidung der Fettsäuren und Bestimmung des Molekulargewichts vermeiden.

2. Bei Gegenwart von Seifen wasserlöslicher Säuren, z. B. Naphthensulfosäuren, wird, sofern es sich um Alkalseife handelt, das Öl wieder-

<sup>1)</sup> Gegenwart wasserlöslicher Säuren gibt sich dadurch zu erkennen, daß das Auswaschen der Mineralsäure aus der zersetzten Seifenlösung sehr lange dauert. So reagiert das Waschwasser bei Vorliegen wasserlöslicher Säuren noch sauer gegen Methylorange, wenn z. B. mit Silbernitrat freie Salzsäure nicht mehr nachweislich ist.

<sup>2)</sup> Zur Aufhebung etwaiger Emulsionen vergrößert man den Ätherzusatz oder läßt, ohne Schütteln der Flüssigkeit, wenig Alkohol zufließen.

holt mit 50 proz. Alkohol ausgekocht, die alkoholische Schicht abgetrennt, einmal mit einigen Kubikzentimetern leicht siedenden Benzins behandelt und die jetzt ölfreie Seifenlösung eingedampft; das Gewicht des Rückstandes ergibt unmittelbar den Seifengehalt (Marcusson, Chem. Umsch. 25, 2; 1918).

### Gehalt an fettem Öl.

a) **Qualitativ** nach Lux. 3 bis 4 ccm Öl werden im Reagensglas mit Natrium bzw. Natriumhydroxyd  $\frac{1}{4}$  h im Ölbad (helle Öle auf etwa 230°, dunkle Öle und Zylinderöle auf etwa 250°) erhitzt.

In hellen Maschinenölen sind bereits  $\frac{1}{2}\%$ , in dunklen Mineralölen bis zu 2% fettes Öl nach dem Erkalten der erhitzten Proben am Gelatinieren oder Auftreten von Seifenschaum an der Öloberfläche zu erkennen. In Zylinderölen geben sich bis zu 1% fettes Öl nach dem Erkalten der erhitzten Proben durch flockigen, reichlich mit Blasen durchsetzten Seifenschaum an der Öloberfläche kund.

Der Kontrollversuch mit Natrium erübrigt sich, wenn es genügt, bis zu 1 bzw. 2% herab Zusätze von fettem Öl nachzuweisen.

Gelatinieren kann auch ohne Schaumbildung eintreten, wenn Harz oder Naphthensäuren vorhanden sind (siehe S. 438). In einem derartigen Fall sind die Säuren abzuscheiden (siehe S. 499) und durch Jodzähl, Verseifungszahl, Benzinlöslichkeit und Schwefelgehalt näher zu charakterisieren.

b) **Quantitativ**. 1. Titrimetrisch durch Bestimmung der Verseifungszahl, wenn Annäherungswerte genügen oder die Art des fetten Öls bekannt ist. Verseifungszahl (V.-Z.) bedeutet die Anzahl mg KOH, die zur Verseifung von 1 g Öl erforderlich sind.

Je nach der vermuteten Menge fetten Öles kocht man 4 bis 10 g der Probe mit je 25 bis 50 ccm alkoholischer  $\frac{n}{1}$ -Kalilauge und schwefelfreiem Benzol  $\frac{1}{2}$  h am Rückflußkühler und titriert nach Zusatz von 50 ccm neutralisiertem 96 proz. Alkohol den verbliebenen Überschuß an Lauge mit wässriger  $\frac{n}{2}$ -Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein (bei dunklen Ölen unter Verwendung von 3 ccm 2 proz. alkoholischem Alkaliblauf 6 B und Titration bis zur Blaufärbung) zurück. Alle benutzten Gefäße, Kolben und Kühler sind vor dem Versuch mit neutralisiertem Alkohol auszuspülen. Der Titer der Lauge wird stets durch blinde Proben kontrolliert, indem 25 ccm Lauge<sup>1)</sup> mit der gleichen Menge Benzol am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  h lang gekocht und dann mit  $\frac{n}{2}$ -Salzsäure titriert werden.

Beispiel für die Berechnung der Verseifungszahl:

Angewendet 10,0 g.

Blinder Versuch erfordert für die benutzte Alkalimenge 46,85 ccm  $\frac{n}{2}$ -HCl.

Verbrauch an  $\frac{n}{2}$ -HCl im Hauptversuch beim Zurücktitrieren 43,30 ccm, mithin entsprechen der zum Verseifen verbrauchten Laugenmenge: 46,85 — 43,30 = 3,55 ccm  $\frac{n}{2}$ -HCl.

1) Beim Entleeren der Pipetten kommt es nicht darauf an, genau 25 ccm abzumessen, sondern nur darauf, daß beim Haupt- und blinden Versuch stets dieselbe Anzahl von Tropfen nachfließt.

Titer der  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure: 1 ccm = 28,055 mg KOH.

Verseifungszahl =  $3,55 \cdot 28,055/10 = 9,96$ .

Für die als Zusätze zu Schmierölen in Frage kommenden fetten Öle ist Verseifungszahl im Mittel 185, für Mineralöle 0. Der Fettgehalt eines Öles berechnet sich aus V.-Z. bei Zugrundelegen der Verseifungszahl 185 für das vorliegende fette Öl nach der Gleichung  $185 : 100 = \text{V.-Z.} : x$ , wie folgt:

$$185/100 = 9,96/x$$

$$x = 9,96 \cdot 100/185 = 5,4\%.$$

Von der gefundenen Verseifungszahl sind zuvor die Anzahl mg KOH in Abzug zu bringen, welche zur Neutralisation etwa vorhandener freier Säure im Öl dienen, wenn nur die Menge des vorhandenen Neutralfettes, nicht diejenige des gesamten fetten Öles bestimmt werden soll.

Bei Zusätzen von Wollfett, das sich gewöhnlich bereits durch seinen Geruch und Verdickung des Mineralöls verrät, ist dessen Verseifungszahl (im Mittel 105) der Berechnung zugrunde zu legen.

2. Gewichtsanalytisch nach Spitz und Hönig durch Bestimmung des Unverseifbaren. Das fette Öl wird durch Verseifen in alkohollösliche Seife übergeführt und das Unverseifbare der Lösung durch Behandeln mit Benzin entzogen.

α) Bei Abwesenheit von Wachsen. 10 g der Probe werden mit je 50 ccm alkoholischer  $\frac{1}{1}$ -Kalilauge und Benzol etwa 1 h am Rückflußkühler gekocht, mit 50 ccm Wasser versetzt und nochmals aufgekocht. Die abgekühlte Seifenlösung wird unter Nachspülen mit 50 gew.-proz. Alkohol und etwa 50 ccm leicht siedendem Benzin (30 bis 50°) im Scheidetrichter durchgeschüttelt; die abgetrennte alkoholische Seifenlösung wird mit je 50 ccm leicht siedendem Benzin so oft ausgeschüttelt, bis der letzte Benzinauszug nicht mehr gelb gefärbt ist und höchstens Spuren eines seifenartigen Verdampfungsrückstandes hinterläßt. Die vereinigten Benzinauszüge werden dreimal mit je 15 ccm 50 proz. Alkohol, dem man eine Spur Alkali zugesetzt hat, ausgeschüttelt; die Waschflüssigkeiten werden nach einmaligem Ausschütteln mit Benzin zu der Seifenlösung hinzugefügt. Die eingedampften, häufig Wassertropfchen enthaltenden Benzinlösungen werden mit 5 bis 8 ccm absolutem Alkohol verrührt und bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches erwärmt. Nach je 5 min langem Trocknen bei 100° bis zur annähernden Gewichtskonstanz in tariierter Schale wird das Mineralöl gewogen; Gewichtsänderungen von 1 bis 2 mg sind belanglos. Der Unterschied zwischen der Menge des abgeschiedenen Mineralöls und derjenigen des Ausgangsmaterials ergibt den Gehalt an verseifbarem Fett, zuzüglich etwa vorhanden gewesener freier Fettsäuren.

Bei Mischungen von fettem Öl mit einem leicht verdampfbaren Mineralöl, z. B. bei Laternenöl, das aus Petroleum und Rüböl besteht, kann das Trocknen des Unverseifbaren auf dem Wasserbad Verluste ergeben; man erwärmt dann nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzins die Schale mit dem Rückstand nur so lange, bis gerade keine Blasen mehr aufsteigen, und wägt nach kurzem Stehen die erkaltete Schale. Oder man mischt nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzins eine genau gewogene Menge (etwa 10 g) Ceresin hinzu und erhitzt dann bis zur Gewichtskonstanz auf dem Wasserbade; das Ceresin hält die leichter flüchtigen Petroleumbestandteile zurück.

Bei Anwesenheit größerer Mengen unverseifbaren Öles oder schwer verseifbaren Fettes (Talg oder dgl.) wird das erhaltene Unverseifbare qualitativ auf Gehalt an fettem Öl nach S. 497 geprüft und nötigenfalls ein aliquoter Teil nochmals, wie vorstehend angegeben, behandelt, um das vollkommen gereinigte Unverseifbare zu erhalten.

Die alkoholische Seifenlösung wird zur Untersuchung der Fettsäuren verwendet (siehe unter c).

β) Bei Gegenwart von Wollfett und flüssigen Wachsen werden auch die in diesen Stoffen in großer Menge (40 bis 50%) enthaltenen höheren Alkohole mit den unverseifbaren Ölen abgeschieden. Man trennt sie vom Mineralöl durch zweistündiges Auskochen der Mischung mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid in einem mit Dephlegmatorrohr versehenen graduierten Reagensglas oder Kölbchen. Die Alkohole gehen als Ester in die saure Lösung und werden unter mehrfachem Auswaschen mit einigen Kubikzentimetern Essigsäureanhydrid im Scheidetrichter vom Mineralöl nach dem Abkühlen getrennt. Das abgeschiedene Mineralöl ist durch mehrmaliges Waschen mit verdünntem Alkali in Petrolätherlösung von gelöstem Essigsäureanhydrid zu befreien. Einige Procente (3 bis 5) des Mineralöls gehen mit in Lösung und sind entsprechend in Rechnung zu ziehen. Besteht das Unverseifbare aus Paraffin oder Ceresin, so ist der Schmelzpunkt nach dem Acetylieren unverändert; bei Acetylierung höherer Alkohole sinkt der Schmelzpunkt, da die Acetate niedriger schmelzen. Da Wollfettoleine und feste Wachse selbst wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen (10 bis 53 %) enthalten, so liefert die quantitative Bestimmung des Mineralöls bei Gegenwart von Wollfettoleinen und festen Wachsen immer nur Annäherungswerte. Die Versuchsausführung bei Gegenwart fester Wachse gestaltet sich analog der eben beschriebenen.

c) **Ermittlung der Art des fetten Öles.** Die nach 2. α) gewonnene, die Fettsäuren enthaltende alkoholisch-wässrige Seifenlauge wird nach Verjagen des Alkohols in wenig Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Petroläther zersetzt. Die mineralisaure Schicht wird abgelassen und die zurückbleibende Fettsäurelösung so oft mit konz. Glaubersalzlösung und zum Schluß zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Methylorange keine Rotfärbung mehr gibt. Der Petroläther wird nach kurzer Trocknung mit wenig Chlorcalcium filtriert, abdestilliert und die zurückbleibenden Fettsäuren 5 min lang bei 105° getrocknet. Unlösliche Oxyssäuren, die auf Gegenwart von Ricinusöl, oxydierten oder geblasenen Ölen sowie von Tranen hindeuten, scheiden sich in der Trennungsschicht der sauren und petrolätherischen Lösung oder an der Wandung des Scheidetrichters ab; sie werden durch Abgießen oder Filtrieren der Lösung und spätere Auflösung in Alkohol isoliert. Die übrigen Fettsäuren werden nach genügender Trocknung auf Jodzähl, Molekulargewicht und Schmelzpunkt geprüft. Aus diesen Eigenschaften wird nach den im Kapitel „Fette und Öle“ gegebenen Anleitungen die Natur des fetten Öles ermittelt.

In Zweifelsfällen ist durch Abscheidung der unverseifbaren Alkohole (Cholesterin oder Phytosterin) mittels 1prozentiger alkoholischer Digitoninlösung zu unterscheiden, ob pflanzliches oder tierisches Fett oder ein Gemisch beider Fette vorliegt.

### Fremde unverseifbare Öle.

Harzöle und Destillate aus Steinkohlen-, Braunkohlen-, Buchenholzteer.

**Harzöle.** Bei der Destillation des Kolophoniums unter direkter Erhitzung erhält man neben leichtflüchtigem dünnflüssigen Harzspiritus oder Pinolin über 300° siedendes schweres Harzöl. Der Rückstand der Destillation des Kolophoniums ist das zum Dichten der Fässer benutzte Brauerpech.

Rohes Harzöl enthält neben wechselnden Mengen (bis zu 30%) mitübergerissenen sauren Harzes Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich hydrierte Retene.

Rohes und gereinigtes Harzöl dienen zur Herstellung von Wagenfetten, wasserlöslichen Ölen, Buchdruckfarben, nur noch selten als Transformatorenöl zum Isolieren sowie zum Verschneiden von Schmierölen.

Wegen ihres leichten Verharzungsvermögens (bei 50° in dünner Schicht nach 24 h fest oder merklich dicker bis klebrig) gelten Harzöle als minderwertiges Schmieröl.

**Verdampfbarkeit.** Die Harzöle verdampfen leichter und entflammen dementsprechend niedriger als Mineralöle, von denen sie sich auch durch charakteristischen Geruch und Geschmack unterscheiden (siehe Tab. 28).

Tabelle 28.

	Verdampfungsverluste in % im Apparat Holde (S. 477)		Flammpunkt Grad C	
	nach 5std. Erhitzen auf 100°	nach 2std. Erhitzen auf 170°	P. M.	offner Tiegel
Schwere Harzöle . . .	0,4 bis 0,8	5,6 bis 7,4	109 bis 146	148 bis 162
Mineralspindelöle . . .	0,05 „ 0,10	0,5 „ 1,8	177 „ 203	189 „ 213
Mineralmaschinenöle . .	0,06 „ 0,13	0,6 „ 1,05	188 „ 195	205 „ 221

**Farbenreaktionen.**  $\alpha$ ) Nach Holde: Beim Schütteln gleicher Volumina Öl und Schwefelsäure (spez. Gew. 1,6) wird die Mischung rot gefärbt; Säure setzt sich blutrot gefärbt ab. Nachweisbarkeitsgrenze in Mineralölen meistens bis zu 1%. Sehr sorgfältig raffinierte Harzöle geben die Reaktion schwach oder gar nicht.

$\beta$ ) Je 1 ccm Öl und Essigsäureanhydrid, kräftig durchgeschüttelt, geben auf Zusatz von 1 Tropfen Schwefelsäure (spez. Gew. 1,53) zur abgetrennten sauren Schicht bei Gegenwart von Harzöl Rotviolett-färbung (Storch-Liebermannsche Reaktion). Diese Reaktion ist schärfer als erstere, wird aber auch von Harz veranlaßt. Neben freiem Harz wird Harzöl durch die nachstehend angegebenen Konstanten sowie durch den Geruch nachgewiesen.

γ) Wird Harzöl für sich oder in Schwefelkohlenstofflösung mit 1 Tropfen Zinntetrachlorid (nach Allen besser Zinnbromid) geschüttelt, so tritt schöne Violettfärbung ein.

Löslichkeit. Harzöle sind im doppelten Volumen absoluten Alkohols zu 50 bis 100%, schwere Mineralschmieröle zu 2 bis 15%, leichtere bis zu 35% löslich. Mit Aceton ist Harzöl in jedem Verhältnis mischbar, Mineralschmieröl löst sich schwerer.

Der Brechungsexponent der Harzöle beträgt bei etwa 18° 1,535 bis 1,550, der Mineralschmieröle 1,475 bis 1,517, amerikanische leichte Maschinenöle ( $d = 0,852$  bis  $0,880$ ) haben annähernd entsprechend dem spez. Gewicht und der Zähigkeit ( $E_{20}$  4,3 bis 18,6) steigende Brechungsexponenten 1,476 bis 1,489 (Brauen).

Optisches Drehungsvermögen. Mineralöle drehen sehr wenig:  $[\alpha]_D$  bis  $+3,1^\circ$ , oft fast 0, Harzöle:  $[\alpha]_D$   $+30$  bis  $+50^\circ$ , entsäuerte Harzöle:  $[\alpha]_D$  niedriger, z. B.  $+23^\circ$ .

Spez. Gewicht der Harzöle 0,97 bis 1,00, der Mineralschmieröle 0,840 bis 0,940, meistens 0,880 bis 0,925 bei  $+15^\circ$ .

Jodzahl von Harzölen 43 bis 48, bei Mineralölen meistens unter 6, selten über 14; bei Crackdestillaten aus Mineralöl liegt sie bedeutend höher, z. B. bis gegen 70.

Liegt nach den Farbenreaktionen Verdacht auf Harzöl vor, so prüft man vorstehende Kennzahlen, nötigenfalls auch an dem in absolutem Alkohol löslichen Teil des zu prüfenden Öls, der bei Gegenwart von Harzöl dessen Eigenschaften noch ausgeprägter zeigt.

#### Qualitativer Nachweis von schwerem Mineralöl in Mischung mit Harzöl.

Mineralöl hat keine irgendwie ausgeprägten Reaktionen; die in gewöhnlicher Weise ermittelten Löslichkeitsverhältnisse lassen sogar kleinere Mengen Mineralöl (unter 15%) nicht scharf erkennen.

α) Nach Valenta: 2 ccm Öl werden mit 20 bis 22 ccm eines Gemisches von 10 Teilen Alkohol (91 Gew.-Proz.) und 1 Teil Chloroform kräftig geschüttelt. Eine Trübung durch Öltröpfchen oder eine sich abscheidende Ölschicht verrät Mineralölzusatz.

β) Nach Holde: Das Verfahren zum Nachweis kleinerer Mineralölmengen gründet sich auf die verschiedenen Alkohollöslichkeiten und Brechungskoeffizienten von Mineralöl und Harzöl.

10 ccm Öl werden im Meßzylinder mit 90 ccm 96gew.-proz. Alkohol bei Zimmerwärme durchgeschüttelt. Verbleiben ungelöste Spuren (Fall I), so wird die alkoholische Lösung mit kleinen Mengen Wasser bis zum Eintritt einer starken milchigen Trübung versetzt. Nach längerem Stehen (nötigenfalls über Nacht) wird die klare alkoholische Lösung von den niedergefallenen Öltröpfchen *A* (höchstens 1 ccm) abgegossen; der am Öl haftengebliebene Rest alkoholischer Lösung wird mit einigen Kubikzentimetern 96proz. Alkohol abgespült, worauf der zurückgebliebene Ölrest im Schüttelzylinder in 20 ccm 96proz. Alkohol bei Zimmerwärme gelöst wird. Aus dieser Lösung werden wiederum durch Wasserzusatz und darauf folgendes Stehenlassen wenige Öl-

tröpfchen (höchstens 0,1 ccm) *B* abgeschieden, durch Abspülen mit Alkohol von anhaftender Lösung befreit und durch Waschen mit heißem absoluten Alkohol in ein kleines Glasschälchen gebracht. Nach Verdampfen des Alkohols und Abkühlen der zurückbleibenden Öltröpfchen auf Zimmerwärme wird deren Brechungskoeffizient bestimmt. Liegt dieser unter 1,5330, so ist Mineralöl zugegen.

Bleiben beträchtliche Mengen Öl ungelöst (Fall II), so ist der Verdacht auf Gegenwart größerer Mengen Mineralöl gegeben. Nach genügendem Absitzenlassen der Mischung (über Nacht) wird das abgesetzte und mit wenig 96 proz. Alkohol abgespülte Öl auf Brechungskoeffizient geprüft; bei Gegenwart von Mineralöl beträgt dieser weniger als 1,5330 bei etwa 18°. Man kann aber hier in Zweifelsfällen das ausgeschiedene Öl wie nach Fall I weiter behandeln und prüfen.

#### Quantitativer Nachweis von Harzöl in Mineralöl.

Nach Storch werden 10 g Öl (fettfreies) mit 50 g 96 proz. Alkohol leicht erwärmt und geschüttelt. Die abgegossene gekühlte Lösung wird, nachdem man das ungelöst gebliebene Mineralöl mit wenig 96 proz. Alkohol gewaschen hat, in gewogener Glasschale vom Alkohol auf kochendem Wasserbad befreit. Der gewogene Rückstand (*A*) wird mit der zehnfachen Menge Alkohol behandelt. Das hierbei gelöste Harzöl wird nach Abtreiben des Lösungsmittels gewogen (*B*). Die Menge des in *B* noch gelösten Mineralöls berechnet sich wie folgt: Sind zum Lösen der 10 g Substanz *a*, zum Lösen von *A* im ganzen *b* g Alkohol verbraucht, so lösen  $a - b$  g Alkohol  $A - B$  g Mineralöl; also lösen  $b$  g Alkohol  $(A - B) \cdot b / a - b$  g Mineralöl. Durch Abziehen dieser Menge von *B* erhält man die richtige Menge Harzöl.

**Schwere Steinkohlenteeröle.** Die durch Abpressung des Anthracens erhaltenen, Mineralölen nur selten zugesetzten dunklen Öle zeigen meist spezifischen Teergeruch und folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht über 1,0. In Alkohol mit dunkler Farbe völlig oder zum größeren Teil bei Zimmerwärme löslich, konz. Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen im Wasserbad zu wasserlöslichen Verbindungen auf. Mit konz. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,45) reagieren sie unter starker, oft explosionsartiger Erhitzung und Bildung von Nitroprodukten. Ihre Viscosität bei 20° ist meistens gering ( $E = 2,29$  bis 4,6). Die sog. Teerfettöle sind zum Teil schwererflüssig.

Schwere Steinkohlenteeröle geben, wie alle phenolhaltigen Teeröle, die Diazobenzolreaktion auf Phenole (Graefe): Ein durch Kochen mit wässriger  $n/1$ -Natronlauge bereiteter, filtrierter Auszug des Öls wird in der Kälte mit salzsaurem Diazobenzol (frisch bereitet durch Zugabe von salpetrigsaurem Kali zu einer in Eis gekühlten salzsauren Lösung von salzsaurem Anilin) versetzt. Phenol- oder kreosothaltige Öle geben intensive Rotfärbung (siehe auch S. 429).

Unterscheidung der Steinkohlenteeröle von Mineralölen durch die Valentasche Reaktion (Chem.-Ztg. 30, 266; 1906): Benzolkohlenwasserstoffe, wie sie im Steinkohlenteer vorkommen, werden bei Zimmer-

wärme von Dimethylsulfat leicht gelöst, während Paraffinkohlenwasserstoffe (Erdöl, Benzin, Leuchtöl, Mineralöl) sowie Harzöl ungelöst bleiben. Im Meßzylinder wird eine bestimmte Menge Öl mit dem  $1\frac{1}{2}$ - bis 2fachen Volumen Dimethylsulfat 1 min lang geschüttelt und nach erfolgter Trennung der Schichten die Volumendifferenz abgelesen (Vorsicht wegen der Giftigkeit des Dimethylsulfats!).

Nach Graefe (Chem. Umsch. 14, 112; 1907) gibt die Methode bei Mischungen von hochsiedenden Steinkohlenteer- und Mineralölen fast theoretische Werte; nur bei niedrig siedenden Erdölderivaten ist eine merkliche Löslichkeit in Dimethylsulfat vorhanden, und bei Braunkohlenteerölen tritt ein konstanter Fehler von etwa 10% auf, bei dessen Berücksichtigung aber auch die Trennung von Steinkohlen- und Braunkohlenteerölen durchführbar ist.

Zur Unterscheidung der gewöhnlichen Steinkohlenteeröle von Steinkohlenurteerölen dient der Naphthalin Gehalt (siehe auch S. 429), welcher nur bei ersteren Ölen vorkommt.

**Hochsiedende Braunkohlenteeröle.** Geruch meistens etwas kreosotartig, spez. Gewicht 0,89 bis 0,97, bei Zimmerwärme im doppelten Volumen Alkohol zu 22 bis 62% löslich. Sie enthalten merkliche Mengen Schwefel, reagieren mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,45 infolge beträchtlichen Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Jodzahl bis 70) weit energischer als Mineralöle, aber schwächer als Steinkohlenteeröle und haben in der Regel bei  $20^{\circ}$   $E = 1,6$  bis  $3,0$ , ausnahmsweise bis 30. Sie geben fast sämtlich die Diazobenzolreaktion (siehe oben). Nach Krey (Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 528; 1913) sind Braunkohlenteerdestillate in Erdölprodukten durch die charakteristische Farbenreaktion mit Antimonpentachlorid nachweisbar. Sonstige Unterschiede siehe Kapitel „Braunkohlenteerindustrie“.

**Buchenholzteeöl** zeigt einen durchdringenden spezifischen Geruch, hat ein spez. Gewicht nahe bei 1, ist in absolutem Alkohol wie Steinkohlenteeröl völlig löslich und wird nur zu geringeren Schmierzwecken, z. B. für Seilschmiere, benutzt. Mit Diazobenzol gibt es die Phenolreaktion (s. a. S. 429).

Eine schwarzbraune Förderseilschmiere ( $d = 0,991$ ;  $E = 228$  bei  $20^{\circ}$ ,  $fp$   $84^{\circ}$ ) enthielt z. B. etwa 20% dickflüssiges Mineralöl und 80% zum Konservieren des Seiles zugesetztes Buchenholzteeöl, das mit kaltem Alkohol vom Mineralöl getrennt werden konnte.

### Gelöster Kautschuk.

Zwecks Erhöhung der Zähflüssigkeit und Schlüpfrigkeit wurden früher den Ölen gelegentlich 1 bis 2% unvulkanisierten Kautschuks zugesetzt<sup>1)</sup>. Dieser verrät sich durch die fadenziehende Beschaffenheit des Öles, die aber auch durch Seifen hervorgerufen werden kann; Unterscheidung siehe S. 504.

<sup>1)</sup> Coleman, Engl. Pat. vom 30. 12. 1870; Ber. 4, 812 (1871). Lepenau, D. R. P. 55 109 v. 25. 10. 1895.

In einem Fall wurden aus der ätherischen Lösung eines sehr stark fadenziehenden, zum Teil gelatiniert klumpigen Öles durch Alkohol (4 Teile Äther auf 3 Teile Alkohol) 2% Kautschuk abgeschieden<sup>1)</sup>.

Auf der Ölprobiermaschine von Martens ergab das Öl einen mittleren, auf Rüböl = 100 bezogenen Reibungskoeffizienten von 235; schon bei Flächendrücken von 10 bis 25 kg/qcm wurden Störungen in der Schmierung bemerkt, bei 35 bis 80 kg/qcm war die Schmierung ganz unvollkommen, und die Temperatur der Lagerschalen stieg sehr schnell, obwohl die Maschine unter günstigster, vollkommener Schmierung durch Tauchbad arbeitete. Während des Versuchs schnellte das Öl infolge der Zentrifugalkraft öfters weit vom Zapfen ab, gelangte aber infolge seiner durch den Kautschuk bedingten starken Kohäsion und Elastizität immer wieder in das Tauchbad zurück.

Das auf 150° erhitzte und dann abgekühlte Öl wurde, mit Ätheralkohol (1 : 1) behandelt, trübe, zeigte beim Erwärmen nur geringe dunkle Abscheidungen, war nicht mehr fadenziehend und klebrig und bedeutend dünnflüssiger ( $E_{20} = 46,5$ ), es hatte mithin durch Erhitzen eine durchgreifende Änderung des physikalischen Zustandes und der Fällbarkeit des Kautschuks in ätherischer Lösung erlitten (Depolymerisation).

Das vom Kautschuk befreite Öl ergab beim Reibungsversuch den Reibungskoeffizienten 113 (Rüböl = 100), wobei keinerlei Störung oder Unvollkommenheit der Schmierung bis zum Flächendruck von 145 kg/qcm beobachtet wurde; es verhält sich somit wie ein normales, reines schweres Mineralmaschinenöl.

Für den noch auszubildenden quantitativen Nachweis des Kautschuks in Ölen sind folgende Verfahren heranzuziehen:

**Fällung in ätherischer Lösung durch Alkohol.** 10 g Öl in 20 ccm Äther werden mit soviel absolutem Alkohol, z. B. 40 ccm, versetzt, daß eben noch kein Öl, aber Kautschuk genügend ausfallen kann. Etwa durch Alkohol mitgefällte Seifen sind zuvor in der ätherischen Lösung des Öles durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure, welche nachher auszuwaschen ist, in ätheralkohollösliche Fettsäuren überzuführen.

Der nach längerem Stehen der Lösung sich absetzende Kautschuk wird filtriert, mit Alkoholäther (1 : 2) gewaschen, getrocknet und gewogen.

Bestimmung nach Budde, Modifikation Hinrichsen - Kindscher<sup>2)</sup>.

Durch einmaliges Behandeln des Öles mit Aceton wird zunächst der größte Teil der öligen Anteile entfernt. 0,1 g des Rückstandes wird mit 15 ccm Chloroform aufgequollen; man versetzt die Quellung unter Eiskühlung mit 10 ccm einer Bromlösung, die 5 ccm Brom in 100 ccm Chloroform enthält, läßt im Eiswasser 5 h stehen und spült mit Chloroform in ein Becherglas über. Man versetzt schnell (möglichst in einem Gusse) mit der drei- bis vierfachen Menge Benzin, filtriert den

<sup>1)</sup> Hierbei sind die in Alkoholäther löslichen Harze des Kautschuks nicht berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Hinrichsen, Materialprüfungswesen, Verl. Ferd. Enke, Stuttgart, S. 511.

entstandenen Niederschlag von Kautschuktetrabromid ( $C_{10}H_{16}Br_4$ ) sogleich ab und wäscht mit Alkohol aus, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft und der Niederschlag auf dem Filter rein weiß erscheint. Hierauf wird das Auswaschen zunächst mit heißem Wasser, sodann wieder mit Alkohol und Äther fortgesetzt.

Das trockene Filter wird mit dem Niederschlag unmittelbar mit Kalium-Natriumcarbonat bei einer Rotglut nicht überschreitenden Temperatur geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, in der Kälte mit Salpetersäure schwach angesäuert, Silbernitrat in genügendem Überschuß hinzugefügt und die Flüssigkeit dann zum Sieden erhitzt, bis der Niederschlag sich gut zusammengeballt hat. Man filtriert und bestimmt das Bromsilber wie üblich.

Der Gehalt an Kautschuk wird aus der gefundenen Menge Brom durch Multiplikation mit 0,425 ( $319,7 \text{ Br} = 136,1 \text{ C}_{10}\text{H}_{16}$ ) ermittelt.

### Suspendierte Stoffe.

Zufällige mechanische Verunreinigungen sind bei hellen Ölen mit bloßem Auge, bei dunklen Ölen nach dem Durchgießen durch ein Sieb von  $\frac{1}{3}$  mm Maschenweite und Abspülen des letzteren mit Äther zu erkennen.

Qualitative und quantitative Prüfung siehe S. 341.

**Asphaltartige Stoffe** (benzollöslich) können sich in dunklen Ölen außer im gelösten auch im suspendierten Zustand finden.

Man bestimmt den Asphaltgehalt nach S. 350 im bei Zimmerwärme filtrierten und nicht filtrierten Öl. Aus der Differenz ergibt sich die Menge des suspendierten Asphalts. In analoger Weise kann der in Alkoholäther unlösliche, im Öl suspendierte Asphalt bestimmt werden (siehe S. 351).

**Vaselin, Paraffin, Metallseife usw.** Die Natur von suspendierten Vaselin- und Paraffinteilchen, Eisenseifen usw., von denen die letztere durch lange Einwirkung freier Naphthensäuren auf das Metall der Lagergefäße entstehen kann, stellt man nach dem Abfiltrieren fest. Z. B. hinterläßt Eisenseife beim Verbrennen Eisenoxyd, durch Salzsäure läßt sich die Fettsäure abspalten. Über die Zusammensetzung aller nicht zufälligen Verunreinigungen muß von Fall zu Fall entschieden werden.

Über die Bestimmung des im Öl suspendierten Graphits siehe S. 522.

### Gelöster Asphalt und gelöstes Paraffin

sind natürliche Bestandteile von Schmierölen. In dunklen Ölen sind z. B. die in den Erdölen enthaltenen und bei der Destillation gebildeten Asphaltstoffe kolloidal gelöst.

Die Bestimmung des Asphaltgehaltes (siehe S. 350ff.) ist oft wichtig, da beträchtliche Asphaltmengen Verharzungen und Verschmierung der Lager und Schmierkanäle bzw. Bildung von Schieberrückständen veranlassen können. Von einzelnen Behörden sind daher in Friedenszeiten für Wagenöle und Zylinderöle Bedingungen über den zulässigen Asphaltgehalt aufgestellt.

Alkoholätherunlöslicher Asphalt wird nur von einzelnen Eisenbahndirektionen beanstandet; die Bayerischen Staatsbahnen ließen für Naßdampfzylinderöle 1,5%, für Heißdampföle 1%, die Württembergischen Bahnen für Naßdampfzylinderöle 1% zu.

Die Mehrzahl der dunklen, im Frieden benutzten Zylinderöle hatte unter 1,7% alkoholätherunlöslichen Asphalt. Nur ganz vereinzelt fanden sich höhere Asphaltgehalte, 2 bis 3,5%. In Kriegszeiten sind wegen der Ölknappheit wesentlich höhere Asphaltgehalte vorgekommen (benzinunlöslich 3,42 bis 20,56%, alkoholätherunlöslich 7,0 bis 22,78%); derartige Öle mußten naturgemäß von der Verwendung ausgeschlossen werden.

### Gehalt an Ceresin.

Den bei Zimmerwärme flüssigen Dampfzylinderölen wurden früher bisweilen zur Erzielung salbenartiger Konsistenz geringe Mengen Ceresin beigegeben, die sich bei nicht zu dunklen Ölen nach Zusatz von 3 Teilen Alkohol zu 4 Teilen der ätherischen Lösung des Öles durch Auftreten eines hellen, bei etwa 70° schmelzenden Niederschlages verrieten (vgl. auch S. 440 ff.).

### Raffinationsgrad

wird durch die Prüfungen auf Säure, Alkali, Asche usw. genügend gekennzeichnet (S. 486 ff.). Ein gut raffiniertes Schmieröl soll ferner klar durchsichtig sein, bei längerem Stehen und Temperaturwechsel keine Abscheidungen bilden und weder Wasser noch Harzteilchen, Natriumsulfat oder gelöste Naphthenseifen enthalten.

Da nicht sorgfältig von Natronsalzen (sulfosauren Alkalien) gereinigte Öle leichter mit dem Niederschlagswasser und dem Dampf aus dem Zylinder herausgebracht werden und so einen größeren Materialverbrauch und auch Störungen bei der Wiederbenutzung des Kondenswassers bedingen, ist die S. 495 angegebene Emulgiertprobe auszuführen.

### Gehalt an Leim und anderen wasserlöslichen Stoffen.

Tierischer Leim, von schlecht geleimten Fässern in das Öl übergehend, findet sich nur gelegentlich in Ölen in sehr geringen Mengen. Außerdem kommen von wasserlöslichen Stoffen noch in Frage Alkali-seife (siehe S. 495) und von mangelhafter Raffination herrührende Salze.

100 g Öl werden mit 100 ccm siedend heißem dest. Wasser im Erlenmeyerkolben gehörig durchgeschüttelt. Nach Trennung der wässrigen und öligen Schicht wird von ersterer, welche Leim und etwa vorhandene Alkaliseifen und Salze aufnimmt, ein aliquoter Teil filtriert und in einer gewogenen Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird, sofern er überhaupt als eine zu beachtende Menge Substanz erscheint und nach äußerer Beschaffenheit und Geruch beim Erhitzen die Gegenwart von Leim vermuten läßt, mehrfach mit 5 bis 8 ccm heißem absoluten Alkohol, welcher vorhandene Alkaliseifen löst, Leim aber ungelöst läßt, extrahiert. Ein

etwa zurückgebliebener Leimrückstand wird gewogen; er gibt beim Erhitzen auf dem Platinblech den charakteristischen Geruch nach stickstoffhaltiger organischer Substanz, in 1 bis 2 ccm Wasser gelöst, mit konz. Gerbsäurelösung gelblichweißen Niederschlag oder Trübung. Auch Alkohol fällt aus der wässrigen Lösung den Leim aus.

Schwefelsaures Natron, welches zuweilen Trübewerden oder das sog. „Brechen“ der Mineralöle veranlaßt, kann im wässrigen Auszug durch Bariumchlorid usw. nachgewiesen werden.

### Gebrauchte Schmieröle.

Die zum Schmieren kaltgehender Maschinenteile wie der Dampfzylinder benutzten Schmieröle werden vielfach nach Gebrauch gereinigt und wieder verwendet.

Diese Öle sind gewöhnlich etwas dunkler als die unbenutzten Öle, enthalten bei ungenügender Reinigung oft beträchtliche Mengen Wasser und mechanische Verunreinigungen. Wasser wird durch längeres Erhitzen der Öle in siedendem Kochsalzbade, Ablassen des abgeschiedenen Wassers und Filtrieren durch einen Heißwassertrichter, nötigenfalls unter nachfolgendem Trocknen des Öles mit Chlorcalcium entfernt; hierbei werden auch durch das Filtrieren gleichzeitig mechanische Verunreinigungen abgeschieden. Spez. Gewicht und Zähigkeit der Öle werden durch den Gebrauch infolge Verdunstung leichterer Teile etwas erhöht. Gebrauchte fetthaltige Zylinderöle haben oft einen durch Zersetzung von Neutralfett erhöhten Gehalt an freier Säure, Eisenseife und Asphaltstoffen.

### Rückstandsbildungen<sup>1)</sup>.

Wiederholt haben sich in den Schieberkästen und Zylindern von Dampfmaschinen, an den Flachscheiben von Kompressorzylindern, in Koksofengasmaschinen, Lokomotivzylindern usw. pechartig harte, kohlige Rückstände mit weicheren Einschlüssen vorgefunden, nachdem bei einigen dieser Funde recht heftige Explosionen oder andere unangenehme Störungen im Betriebe der Maschinen vorangegangen waren. Die Bildung derartiger Rückstände ist vielfach auf Oxydation der Öle oder auf zufällige örtliche Erhitzungen, welche die Oxydation und Zersetzung begünstigen, zurückzuführen; sie ist deshalb mehrfach in Maschinen, die mit komprimierter Luft oder überhitztem, lufthaltigem Wasserdampf betrieben werden, beobachtet worden. Die Rückstände bestehen aus z. T. unveränderten sowie z. T. stark bis zur Asphaltkonsistenz und Verkohlung veränderten Schmierölen in wechselnden Mengen neben anorganischen Stoffen. In Gasmotorenzylindern von Hochofenanlagen wurden Rückstände gefunden, die Teer enthielten, der von den die Motoren speisenden Verkokungsgasen herrührte. In anderen Fällen wurden auch solche Rückstände, die Staub von Hochofenschlacke enthielten, neben oxydierten und verkohlten Schmierölbestandteilen

<sup>1)</sup> Vgl. Holde, Mitteilungen **22**, 175, 1904; Chem. Umsch. **12**, 137, 187, 1905; Schlüter, Chem.-Ztg. **37**, 222, 1913.

gefunden. Die Ursachen der Rückstandsbildung sind also je nach den Betriebsverhältnissen verschiedene und sind auch meistens nur in letzteren zu suchen. In Verunreinigungen oder abnormen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der zum Schmieren verwendeten Öle wurde in Friedenszeiten in der Mehrzahl der untersuchten Fälle ein Grund für die Rückstandsbildung nicht gefunden. Nur gelegentlich konnte die Rückstandsbildung in einem Motorzylinder auf die Bildung von Eisenseife durch Einwirkung des etwa 0,6% freie organische Säure enthaltenden Schmieröls auf die Zylinderwandung zurückgeführt werden. Während des Krieges haben allerdings asphaltreiche, nicht raffinierte Zylinderöle, die in Benzin erhebliche Mengen unlöslicher Bestandteile zeigten, vielfach Rückstandsbildung im Zylinder und Störungen veranlaßt. Wurden beispielsweise hochviscose Zylinderöle dadurch hergestellt, daß Erdölpech mit dünnflüssigem Mineralöl gemischt wurde, so schied sich in den Schmierpressen das Gemisch unter Bildung fester Massen von Pech, Asphalt und Hartparaffin; als Folge eines solchen ungeeigneten Öles versagten die Schmiervorrichtungen, die Ölbehälter platzten und die Antriebsgestänge brachen. In den dampfführenden Teilen der Maschinen setzte sich bei solchen Ölen Asphalt ab, Zylinderdeckel und Rohrflanschen, Stopfbüchsen, Ventile setzten sich fest; in einem Falle konnten aus den Dampfkanälen des Hochdruckzylinders 60 kg Rückstände entfernt werden. Bei Großgasmaschinen, die im Kriege mit Mineralöldestillat geschmiert wurden, während man früher Raffinat verwendete, zeigten sich starke Ablagerungen von Asphalt und pechartigen Ölresten zwischen den Kolbenringen und an den Stopfbüchsen; die leichtere Zersetzlichkeit der Kohlenwasserstoffe der Destillate verursachte die ersten Ausscheidungen pechartiger Massen, die sich in den Kolbenringnuten festsetzten und das freie Spiel der Kolbenringe hemmten, auch die Zylinderlaufflächen nutzten sich leichter ab. Der Staubgehalt des Gases sowie der Preßluft kommt für die Rückstandsbildung in erster Linie in Frage; auch die teerigen Bestandteile mangelhaft gereinigter Koksofengase fördern erfahrungsgemäß die Ablagerung von Rückständen.

Bei Luftkompressoren geben hochraffinierte Mineralöle zu Beanstandungen keinen Anlaß, während die im Kriege verwendeten Öle leichter verdampfen und so, bei nicht sehr sorgfältiger Reinhaltung der Kühler, zur Bildung von Ablagerungen von Staub und Zersetzungsprodukten der Öle führen, die bereits bei einer Schichtdicke von 0,5 mm den Wärmedurchgang ebenso sehr verhindern wie eine 5 mm dicke Schicht Kesselstein. Die dadurch bedingte Erhitzung der Luft auf Temperaturen über 140° führt zur Zersetzung der Öle unter Bildung leicht flüchtiger Produkte und Ablagerung schwerer flüchtiger Anteile (Kessler, Schmiermittelnot und ihre Abhilfe, Düsseldorf 1920).

Nach Allen (Chem. Umsch. 12, 137, 187; 1905) ist der Grund für die Rückstandsbildungen in der Regel nicht bei den Ölen, sondern in dem Eindringen mechanischer Verunreinigungen, besonders Sand, zu suchen, die Verschleiß der Metallwandung verursachen; hierdurch wird lokale Überhitzung und damit zusammenhängende Zersetzung der Öle

bewirkt. Stolzenburg (Chem. Umsch. 13, 54, 79; 1906) meint, daß mit der angesaugten Luft oder dem Dampf Flugstaub oder feste Stoffe aus dem Kesselspeisewasser sowie von den Überhitzerwänden abgesprungenes Eisenoxydhydrat in den Dampfzylinder gelangen, eine lokale Überhitzung verursachen und eine gesicherte Schmierung in Frage stellen. Das verwendete Schmieröl kommt bei normaler Beschaffenheit des letzteren immer erst in zweiter Linie bei der Rückstandsbildung in Betracht.

Anders liegt die Sache bei Dieselmotoren, die nicht mit Dampf, sondern mit Treibölen betrieben werden. Da bei der Explosion des zum Antrieb dienenden Gasgemisches die Temperatur auf über 1000° steigt, verbrennt auch stets ein Teil des Schmieröls, nämlich der Anteil, der nicht durch die Kühlung des Zylinders vor Verbrennung geschützt wird. Ist das verwendete Schmieröl asphaltartig, so können durch unvollständige Verbrennung kohlige Rückstände entstehen. Da fette Öle bei der Verbrennung einen sehr feinen Ruß geben, der leicht aus dem Zylinder ausgeblasen wird, setzt man den Motorzylinderölen, besonders bei Flugzeugmotoren, einige Prozent voltolisierter fetter Öle (s. S. 448) zu, um so mit dem feinen Ruß des fetten Öls auch gleichzeitig die zäheren Verbrennungsrückstände des Mineralöls zu entfernen. Weitere Beispiele für Rückstandsbildungen, besonders bei Kriegsölen, finden sich bei Kessler, Schmiermittelnot und ihre Abhilfe.

Gang der Untersuchung: Man trennt zunächst durch Extrahieren mit Chloroform das Unlösliche ab; aus diesem lassen sich mit dem Magneten etwa vorhandene, durch Schleifen der Gleitflächen entstandene Eisenfitter herauschaffen; der Rückstand ist zum Teil in Salzsäure löslich, während Kohle, Sand, Gangart usw. zurückbleiben; im Unlöslichen wird die Kohle annähernd aus dem Glühverlust bestimmt. Der in Salzsäure lösliche Anteil, der in der Hauptsache von Eisenoxyd, metallischem Eisen, Eisenseifen herrührt, wird nach dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse näher untersucht. Gelegentlich fanden sich hierin auch Kupfer und Zink, die durch die asphaltartigen Rückstände von dem verwendeten Bronzelager abgeschliffen waren. Die chloroformlöslichen Bestandteile des Rückstandes geben nach dem Abdunsten des Lösungsmittels an leicht siedendes Benzin ein Öl ab, das im spez. Gewicht und in der Elementarzusammensetzung mit dem zur Schmierung verwendeten Öl in der Regel große Ähnlichkeit zeigt, während das Benzinunlösliche sich in Benzol leicht löst und sich als Asphalt erweist.

Untersuchungen von Rückständen aus Kompressor-, Heißdampfzylindern usw. seien im nachstehenden an der Hand von Analysen des Materialprüfungsamtes aus den Arbeiten von Holde und von Schlüter beschrieben:

Beispiel 1: Das im vorliegenden Fall benutzte Mineralzylinderöl war graugrün, im durchfallenden Licht rot, schwach durchscheinend, enthielt neben Mineralöl geringe Mengen Rinderklauenfett, zeigte  $fp(P.M.) = 253^\circ$ , Säuregehalt = 0.

Der Rückstand (Elementaranalysen in Tab. 29) aus einer Luftkompressionsmaschine stellte eine z. T. harte, z. T. weiche, nach verkohlter Substanz riechende Masse dar; er löste sich in leichtem Petroleumbenzin zu 35% und gab an Benzol

weitere 3% braunschwarze, dickölige, sehr schwach riechende Anteile ab. Der nicht lösliche Teil, ein schwarzbraunes, wie zerriebener Asphalt aussehendes Pulver, enthielt Eisenoxyd und kohlige Substanzen.

Zusammensetzung der gelösten Anteile und des ursprünglichen Öles:

Qualitativ: In beiden kein Stickstoff. Spuren Schwefel im Öl und in den löslichen Teilen des Rückstandes.

Tabelle 29.

## Elementaranalyse von Öl und Rückstand.

	Kohlenstoff %		Wasserstoff %		Sauerstoff % (ber. aus der Differenz)	Asche %
	Einzel- werte	Mittel	Einzel- werte	Mittel		
Ursprüngliches Öl	83,7 83,6	<b>83,7</b>	12,0 11,9	<b>12,0</b>	4,3	—
Benzinlöslicher Teil des Rück- standes	(81,8) 83,6	( <b>82,7</b> ) <b>83,6</b>	11,5 11,7	<b>11,6</b>	5,7	0,3
Benzollöslicher, benzinunlöslicher Teil des Rückstandes	83,5 83,4	<b>83,5</b>	11,5 11,6	<b>11,6</b>	4,9	—

Der Rückstand dürfte hiernach aus dem zur Schmierung benutzten Öl unter Zersetzung und Sauerstoffaufnahme entstanden sein.

Beispiel 2: Im Kolbenschieber einer neuen Heißdampflokobile gefundene schwarzbraune, körnige Masse. Aschengehalt des verwendeten Heißdampfzylinderöles 0,008%. Der Schieberrückstand enthielt:

In Chloroform lösliche Stoffe (27%):	9%	in Salzsäure unlösliche anorganische Stoffe, hauptsächlich Quarzsand
25% dickflüssiges dunkles Mineralöl	2%	Tonerde
2% benzinunlöslicher Asphalt.	2%	Bleioxyd
In Chloroform unlösliche Stoffe (73%):	6%	Kalk
44% kohlige organische Stoffe	2%	Magnesia
7% Eisenoxyd	1%	Schwefelsäure, an Kalk gebunden.

Die große Menge der anorganischen Anteile des Rückstandes zeigt, daß das Öl nicht die Ursache der Ablagerungen war. Die gefundenen Quarzsandkörner deuten auf zufällige Verunreinigung des Zylinders hin. Durch die Sandkörner wurden die Zylinder- und Kolbenflächen stark gerieben und erhitzt, wodurch bei Steigerung der Temperatur die Bildung des Rückstandes stattfinden konnte. Aus dem Asphaltgehalt des Rückstandes sowie aus dem Eisenoxydgehalt, der auf Abreiben oxydierter feiner Eisenteile hinweist, ist auf ein längeres Verweilen desselben im Zylinder zu schließen. Man kann vermuten, daß Reste von Formsand und sonstige Verunreinigungen die Ursache des Rückstandes gewesen und bei der Montage der Maschine die Gußteile nicht sauber genug ausgeblasen worden sind.

## Kondenswasser.

Wenn der Arbeitsdampf der Dampfmaschinen kondensiert und wieder zur Speisung der Kessel verwendet werden soll, so muß zuvor das mitgerissene Schmieröl durch Filtration abgetrennt werden. Oft entsteht nun die Frage, ob solche Filteranlagen gut arbeiten, d. h. ob das filtrierte Wasser genügend ölfrei ist, oder ob das mitgerissene Öl die Kesselwände anzugreifen vermag.

Prüfungsgang: Alle für die Prüfung benutzten Gefäße (Scheidetrichter, Kolben, Trichter, Filter) müssen zuvor durch Ausspülen mit Äther von jeder Spur Öl befreit werden, auch darf der Hahn des Scheide-

trichters keinesfalls eingefettet werden. Man schüttelt eine gemessene Menge des Wassers (1000 ccm) so oft mit je 50 ccm frisch destilliertem Äther aus, bis die letzte Ausschüttelung beim Eindampfen keinen Rückstand hinterläßt. Die vereinigten Ätherlösungen werden filtriert und nach Abdestillieren des Äthers in gewogener Schale 5 min lang bei 105° getrocknet. Von dem nach dem Erkalten gewogenen Öl sind nötigenfalls noch der Säuregehalt und die sonstige Beschaffenheit im Hinblick auf etwaige Angriffe der Kesselwände zu prüfen.

## B. Konsistente Fette und ähnliche Stoffe.

(Literatur s. u. a. Holde, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 41; 1908. Kolloidzeitschr. S. 6, 1908.)

Die konsistenten Fette (siehe S. 448) enthalten als Nebenbestandteile kleine Mengen (0,5 bis 7%, in der Regel 1 bis 4%) Wasser, unverseift gebliebenes Fett, Glycerin, freien Kalk, färbende und geruch- oder fluoreszenzverdeckende Stoffe.

Wagenfette (siehe S. 448) enthalten als Streckungsmittel oft 5% Schwerspat oder 10% Talkum; häufig werden besondere verseifbare Fette nicht zugesetzt, sondern nur Braunkohlenteergasöle mit Kalk versetzt, wobei die Phenole in Phenolate übergehen. Solche Fette haben sich im Bergwerksbetrieb zur Schmierung der Förderwagenachsen, Lowrys usw., wo keine hohen Drucke und Geschwindigkeiten in Betracht kommen, bewährt. Ein nur mit wenig Öl versetztes, aus den Ablaugen der Kaliindustrie gewonnenes mineralisches Produkt, sog. Kalimineralfett, soll sich bei den letztgenannten Verwendungszwecken und Transmissionen bewährt haben. Auch Sulfitablauge, mit Öl emulgiert, genügte bei nicht zu hohen Anforderungen an die Schmierung. Als schlechte Kriegsprodukte wurden in den Handel gebracht: Mischungen von Öl mit Teer und Verdickungsmitteln, wie Anthracenschlamm, Holzmehl, Kreide, Ton, Asphalt. Derartige Mischungen hatten nur geringeren Schmierwert, bedingten aber größere Energieverluste und schädigten die Maschinen.

Zur Herstellung der gewöhnlich bei 100 bis 120° schmelzenden Walzenbriketts, sog. Vaselinebriketts (siehe S. 448) benutzt man natronseifenhaltige Öle und während des Krieges meistens Montanwachs als Seifengrundlage; auch die mit Kalk abgestumpften Säureharze der Mineralölraffination haben sich, von schnellerer Abnutzung der Lager abgesehen, als Grundlage solcher Briketts in Walzwerken bewährt. Auch Steinkohlenteer wurde zur Schmierung der Drahtstraßen mit Vorteil verwendet. Früher hat man, falls die Schmierung nicht durch rohen Schweinespeck oder Rindertalg erfolgte, zur Herstellung von Walzenbriketts auch Wollfett, das mit oder ohne Zusatz von Harz oder saurem Harzöl verseift wurde, benutzt, sowie Wollfettpech, Stearinpech u. dgl.

Kompoundfette für Schiffsmaschinen haben butter- bis talgartige Konsistenz, müssen mit Wasser leicht emulgierbar sein und deshalb neben viel verseifbaren Fetten hauptsächlich Alkaliseife enthalten.

Während die Walzenbriketts beim Auswalzen von Schienen, größeren Blechen usw. benutzt werden und in Rücksicht auf die örtlichen hohen Temperaturen hohe Schmelzpunkte haben müssen, werden besondere Anforderungen wieder an die sog. Heißwalzenfette gestellt, welche beim Auswalzen von Feiblechen benutzt werden und sehr hohen Drucken und Temperaturen widerstehen müssen. Zu ihrer Herstellung haben sich hochentflammbare Erdölrückstände ( $fp > 300^\circ$ , Tropfpunkt etwa  $70^\circ$ , in Benzin löslich wenigstens 80%, in Benzol völlig löslich, Asche höchstens 0,5%), Stearinpech, Wollfettpech usw. bewährt.

Kalypsofette sind sehr hochschmelzende, gewöhnlich Talg-Natronseifen neben Mineralöl enthaltende Fette, welche bei sog. Kalypsolagern, auch bei Kammwalzgerüsten der Walzwerke oder Lagern der Rollen benutzt werden, auf denen das heiße Walzmaterial (Blöcke, Bleche oder Schienen) auf den naturgemäß sehr heißen Walzenstraßen läuft. Kammradschmieren, d. h. die zum Schmieren der Zahnräder benutzten Fette, bestehen aus graphit- oder talkumhaltigen konsistenten Fetten. Daneben erfolgen Zusätze verschiedener Öle, Teere, Harz. Der Graphit, welcher zu solchen Zahnradschmieren benutzt wird, darf nicht viel Asche und nicht grobe, scharfe Quarzteile enthalten. Graphithaltig sind auch elektrisch leitfähige Schmiermittel, z. B. bei Gleitrollen von Schleifkontakten bei Straßenbahnwagen, Gleitkontakte bei Stellwerken u. dgl. (siehe Holde, Kohlenwasserstofföle, 5. Aufl., S. 309f.).

Treibriemenadhäsionsfette, welche das Abgleiten der Riemen von den Scheiben verhindern, also gerade etwas reibungserhöhend wirken sollen, erhalten schwach klebend wirkende Zusätze von Harz, Wollfett usw. Bei Harzzusatz muß Vorsicht obwalten, da das Harz das Leder leicht brüchig macht. Die Klebrigkeit darf auch nicht zu stark sein, damit Reißen vermieden wird.

Fette zur Tränkung der Stopfbüchsenpackungen bestanden in Friedenszeiten gewöhnlich aus Talg oder Mischungen desselben mit Wachs und Öl und mußten während des Krieges durch Mischungen mit Paraffinsalben usw. ersetzt werden.

Seilschmieren für Drahtseilbahnen usw. sollen die Seile, Rollen und Scheiben gegen zu raschen Verschleiß, Witterungseinflüsse usw. schützen. Sie enthielten früher Buchenholzteer, Brauerpech mit Harzöl, Fette, Wachs, Öl, Talk usw. und wurden während des Krieges ohne Fett- und Wachszusätze hergestellt.

Kettenschmieren, Krahnenschmieren sind den Seilschmieren ähnlich zusammengesetzt.

### Untersuchungsgang.

Die vorstehend erörterte mannigfaltige Zusammensetzung konsistenter Schmiermittel gestattet nicht, das gleiche Prüfungsschema für alle diese Stoffe anzuwenden. Nur bei den eigentlichen konsistenten oder Tovotefetten hat sich folgender, mehr einheitlicher Prüfungsgang bewährt, der auch z. T. auf andere Fette zu übertragen ist.

**Äußere Erscheinungen.** Die Massen müssen homogene Konsistenz und Farbe haben, dürfen nicht körnige feste Teilchen (Seife oder Kalk) zeigen und sich nicht entmischen oder verharzen. Die S. 452 angegebene Fettfleckprobe wird nach Kessler (Schmiermittelnote und ihre Abhilfe) bei Maschinenfetten in der Weise angewendet, daß man auf das Filtrierpapier ein erbsengroßes Stück des Fettes gibt und dieses über eine Schale in den Trockenkasten legt. Die schnell schmelzenden Teile werden vom Papier aufgesaugt oder tropfen hindurch, während Beimengungen oder Füllmittel zurückbleiben; die Seife des Fettes bildet keinen Rückstand. Zersetzt sich das Fett unter Zurücklassen einer lackartigen Substanz, so ist das Fett für Maschinenschmierung ungeeignet. Der Geruch läßt etwaige Zusätze von Parfümierungsstoffen, wie Nitrobenzol, Teeröl usw., erkennen. Hellere Farbe wird bei Maschinenfetten den dunkleren Wagenfetten gegenüber meistens bevorzugt.

**Tropfpunkt** (Bestimmung siehe S. 527).

Die Höhe des Tropfpunktes ist abhängig von der Menge der im Fette enthaltenen Seife bzw. des Öles, von der Menge des Wasserzusatzes, von der Höhe und Dauer der Erhitzung der Fette beim Auflösen der Seife im Öl, von der Bereitung der Seife durch Kochen oder Fällen, von der innigen Verührung von Wasser und Ölseifenlösung, von der Zähigkeit des angewandten Mineralöls und von der Art des zur Seifenbereitung benutzten Fettes.

Weichere und zähere Fette unterscheiden sich mehr durch den Fließbeginn als durch die Höhe des Tropfpunktes. Der Fließbeginn ist daher stets zu beobachten, er liegt gewöhnlich etwa  $5^\circ$  unter dem Tropfpunkt. Bei sehr weichen und auch bei sehr hoch schmelzenden Fetten sind jedoch auch Unterschiede bis zu  $50^\circ$  beobachtet worden, beim Lagern steigt aber der Fließbeginn noch beträchtlich; der Tropfpunkt der meisten konsistenten Fette liegt zwischen  $75$  und  $83^\circ$ , bei Walzenstraßenfetten u. dgl. geht er bis zu  $130^\circ$  und darüber.

**Ablaufprobe für Heißwalzenfette** (Kessler, l. c. S. 51):

Man läßt ein wenig Fett auf einem glatten erwärmten Blech bei schwacher Neigung desselben ablaufen. Der entstehende Streifen muß vollkommen glatt und frei von Körnchen, das Aussehen glänzend sein.

**Kiblings Konsistenzmesser.** Zur Bestimmung der Konsistenz von Schmierfetten mißt Kibling (Laboratoriumsbuch S. 26) die Zeit, welche ein zylindrischer, mit Spitze versehener Metallstab braucht, um eine bestimmte Strecke in das Fett einzusinken (Fig. 72). Die Methode ist nicht exakt, gibt aber nach Kibling gewisse für die Praxis verwendbare Vergleichswerte.

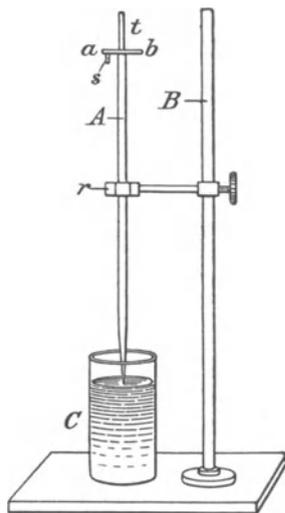


Fig. 72. Konsistenzmesser nach Kibling.

Ein 50 g schwerer, 300 mm langer und 9 mm dicker Aluminiumstab *A*, dessen sich verjüngender Teil 55 mm lang ist, besitzt am oberen Ende eine kreisförmige, auf der Unterseite einen kleinen, 10 mm langen Aufschlagstift *s* tragende Messingplatte *ab*; ein 40 mm langer, auf deren oberen Seite angebrachter Stift *t* dient zum Halten der vier mit zentraler Bohrung versehenen Beschwerungsgewichte, 25, 50, 100 und 200 g. Die Fallhöhe des Stabes, d. h. die Höhe des Stiftes *s* über dem Hornring *r* beim Aufsetzen der Spitze des Stabes auf die Oberfläche des 125 mm hoch im Becherglas aufgefüllten Fettes, soll 100 mm betragen. Man füllt unter Vermeidung von Hohlräumen das Fett bei 20° in der vorgeschriebenen Höhe in das Becherglas *C* ein, setzt die Spitze des Stabes auf die Oberfläche auf, setzt beim Loslassen des Stabes eine Sekundenuhr in Gang und stoppt sie, wenn der Aufschlagstift auf den Metallrand aufschlägt. Die Belastung des Stabes ist so zu wählen, daß die Einsinkzeit nicht weniger als 20 und nicht mehr als 100 s beträgt.

Die empirische Berechnung der Konsistenzzahlen erfolgt nach der Formel:

$$K = (b + s)/10.$$

Darin ist  $b = p/2$ ,  $p$  das Stabgewicht,  $s = t/d =$  Einsinkzeit in  $s/\text{Divisor}$ .

Über die Größe des Divisors siehe Tab. 30.

Tabelle 30.

Bezeichnung der Konsistenz	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Gewicht des Stabes in Gramm	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Zusatzgewicht	—	25	50	100	150	200	250	300	350
Gesamtgewicht $p$	50	75	100	150	200	250	300	350	400
$b = p/2$ . . . . .	25	38	50	75	100	125	150	175	200
Divisor ( $d$ ) . . . . .	20	10	5	4	3	2	1,5	1	1
	unter								über
Konsistenzzahlen	3	3—5	4—7	7—10	10—13	13—17	17—22	22—28	28

Die Unzulänglichkeiten der Methode bestehen in der Schwierigkeit, das Fett gleichmäßig einzufüllen, außerdem bedingen auch einzelne härtere Teilchen erhebliche Fehler.

Qualitative Vorprüfung auf Zusammensetzung. Löst sich das Fett, was nur selten vorkommt, in Benzin oder Äther klar auf, und hinterläßt es beim Verbrennen auf dem Platinblech keine Asche, so sind Seifenzusätze und anorganische Beschwerungsmittel nicht vorhanden. Bei völliger Löslichkeit in Benzin wird das Fett in üblicher Weise, wie S. 497 beschrieben, auf Gehalt an verseifbaren Fetten usw. geprüft.

Ist das Fett, wie das bei seifenhaltigen Wagenfetten, konsistenten Maschinenfetten und ähnlichen Produkten der Fall ist, in Benzin z. T. unlöslich, so wird eine Probe am Rückflußkühler in 90 Vol. Benzin (spez. Gew. 0,7) und 10 Vol. absoluten Alkohol heiß gelöst und nach einigem Absetzenlassen warm filtriert. In Lösung sind Fett, Seife, Mineral-

öl, im Rückstand freier Kalk, kohlenaurer Kalk sowie etwaige sonstige Zusätze (Schwerspat, Kieselgur, Graphit usw.), die nach den bekannten analytischen Verfahren ermittelt werden.

Zur Auflösung der hochschmelzenden, sog. Kalypsolfette, die infolge ihres Gehaltes an Alkaliseifen fester Fettsäuren schwerlöslich in Benzin-Alkohol (90 : 10) sind, vergrößert man den Alkoholzusatz auf das Doppelte der oben angegebenen Menge, erforderlichenfalls noch weiter, und filtriert möglichst schnell im Heißwassertrichter ab.

Vorprobe auf freie Fettsäure bzw. freien Kalk erfolgt durch Erhitzen des Fettes mit phenolphthaleinhaltigem, ganz schwach alkalisch gemachtem bzw. neutralem 80 proz. Alkohol. In der Regel färbt sich der Alkohol dabei rot, da für die Verseifung der Fette häufig ein geringer Überschuß von freiem Ätzkalk oder Ätzalkali genommen wird; in diesem Falle ist natürlich eine Prüfung auf freie Fettsäure nicht erforderlich.

Quantitative Bestimmungen. Freie Fettsäure nach Marcussou (nur bei negativem Ausfall der Vorprobe zu bestimmen):

10 g Fett werden in 50 ccm eines neutralisierten Gemisches von 90 Vol. Benzin (spez. Gew. 0,70) und 10 Vol. absoluten Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nicht künstlich beschwerte Fette lösen sich ganz oder fast vollkommen auf. Ungelöstes wird warm abfiltriert und ausgewaschen. Man setzt zur Lösung im Scheidetrichter 30 ccm neutralisierten 50 proz. Alkohol hinzu und titriert unter häufigem Durchschütteln und mehrfachem Erwärmen mit alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein, bis die untere alkoholische Schicht rosa gefärbt bleibt. Die beiden Schichten trennen sich in der Wärme sehr leicht.

Bei Gegenwart von Salzen, die mit überschüssigem Alkalihydrat wasserlösliche Komplexverbindungen bilden, wie Zink-, Aluminiumsalze usw., z. B. bei Löt fetten, ist Entfernung der Salze durch Auswaschen mit Wasser vor der Titration geboten, da die durch die Metalloxyde abgesättigte Lauge sonst irrthümlicherweise auf Vorhandensein freier Fettsäuren bezogen werden könnte. Daher wird sich bei Prüfung von Fetten auf freie Fettsäure immer eine vorangehende Feststellung der Basen empfehlen.

Gehalt an Seife.

$\alpha$ ) Titrimetrisch. Die Bestimmung erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie S. 496 beschrieben: 10 g Fett werden im Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Benzin und 10 bis 15 ccm verdünnter Salzsäure bis zur Klärung am Rückflußkühler gekocht, mit Benzin in einen Scheidetrichter übergespült; die salzsaure Schicht wird abgetrennt und darin die Natur der Seifenbasis (gewöhnlich Kalk) nach dem allgemeinen Gang der qualitativen anorganischen Analyse bestimmt. Ist die salzsaure Schicht durch organische, zum Färben des Fettes zugesetzte Farbstoffe stark rot gefärbt, so wird mit Salzsäure so oft ausgeschüttelt, bis der Auszug farblos erscheint. Bei ungefärbten Fetten genügt zweimaliges Ausschütteln der Benzinschicht mit Säure. Die gesamten salzsauren Auszüge werden zweimal mit je 20 ccm Benzin gewaschen, die

Benzinlösungen vereinigt und nach völliger Auswaschung der Mineralsäure mit konz. Glaubersalzlösung (zum Schluß wird zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen) unter Zusatz von 20 ccm neutralisiertem absoluten Alkohol und Phenolphthalein mit alkoholischer  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Die hiernach ermittelte Säuremenge ist die Summe der festgestellten freien Säure und der in Form von Seife gebundenen Säure. Nach Abzug der ersteren erhält man die als Seife vorhanden gewesene Fettsäure. Zur Berechnung des Seifengehaltes ist außer der Natur der Seifenbasis noch das Molekulargewicht  $M$  der an die Basis gebundenen Fettsäuren zu ermitteln.

Hierzu wird die titrierte Benzinlösung unter Berücksichtigung des vorher zugesetzten 20 ccm absolutem Alkohols und der zur Titration verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter 96 proz. alkoholischer Lauge mit so viel Wasser versetzt, daß der Alkohol etwa 50 gew.-proz. wird. Zweckmäßig setzt man, um Emulsionen zu vermeiden, noch einige Kubikzentimeter starker wässriger Kalilauge und die gleiche Menge absoluten Alkohols hinzu und schüttelt die Benzinlösung nach Ablassen der unteren Schicht noch einige Male mit 50 proz. Alkohol nach Spitz und Hönig aus. Aus der alkoholischen, mit Benzin nochmals gereinigten Seifenlösung werden die Fettsäuren nach S. 499c) abgeschieden. Zur Bestimmung ihres Molekulargewichts löst man  $\frac{1}{2}$  bis 1 g in neutralem absoluten Alkohol und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge; aus der so ermittelten Säurezahl ergibt sich das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = 56110/\text{Säurezahl.}$$

Die Berechnung des Seifengehalts erfolgt entsprechend den auf S. 496 angegebenen Formeln. Der Seifengehalt beträgt gewöhnlich 12 bis 16% Kalkseife, bei Fetten auf Montanwachsgrundlage Natronseife; es kommen höhere, manchmal auch geringere Seifengehalte vor.

β) Gewichtsanalytisch nach Marcusson (Laboratoriumsbuch S. 133; Chem. Umsch. 20, 43; 1913). Das Verfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit der Seifen in Aceton, sowie der leichteren Löslichkeit der Mineralöle in diesem Lösungsmittel. Da aber einzelne Seifen, z. B. Harzseifen, sich erheblicher in Aceton und zähere Mineralöle, auch Wollfett, sich in der Kälte in Aceton unvollständig oder wenig lösen, so bedürfen die folgenden Ausführungsvorschriften noch der Ausbildung:

Eine gewogene Menge Fett wird mit Aceton, dem etwas gekörntes Chlorcalcium zugesetzt ist, im Soxhletapparat extrahiert. Das Chlorcalcium soll das Wasser des Acetons binden und dadurch die Löslichkeit der Seifen verringern. Aus dem Unlöslichen, das aber unter Umständen noch etwa vorhandenes zäherflüssiges Mineralöl enthält, muß letzteres durch ein Gemisch von 3 Teilen Aceton und 1 Teil leicht siedendem Benzin extrahiert werden. Das Unlösliche enthält dann nur die Seifen und etwaige rein anorganische Beimengungen (Kalk, Beschwerungsmittel, Graphit), von denen die Seifen durch Auskochen mit heißem Benzin-Alkohol (8 : 2) getrennt werden. Vom acetonlöslichen Öl wird eine Aschenbestimmung ausgeführt; 1 mg gefundenes Calciumoxyd entspricht etwa 11,4 mg Kalkseife.

Unverseiftes und unverseifbares Fett bzw. Öl (Neutralfett und Mineralöl). Aus der nach  $\alpha$ ) von Seifen befreiten Benzinlösung oder aus der nach  $\beta$ ) erhaltenen Acetonlösung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand (= Neutralfett + Mineralöl) gewogen. Durch Bestimmung der Verseifungszahl des Rückstandes wird der Gehalt an verseifbarem Fett festgestellt (S. 497) und auf die Menge des Ausgangsmaterials umgerechnet.

Will man die Eigenschaften des von verseifbarem Fett freien Mineralöls bestimmen, so ist dies nach Spitz und Höning (S. 498) abzutrennen und auf fremde Zusätze nach S. 500ff., auf E nach S. 454, auf ep nach S. 474 zu prüfen.

Konsistente Fette enthalten gewöhnlich 75 bis 85% Mineralöl.

Gesamtfett (Neutralfett, als Seifen vorhandene Fettsäuren und Mineralöl). 10 g der Probe werden mit 100 ccm Äther und einem Überschuß verdünnter Salzsäure (10 ccm) bis zur Klarflüssigkeit am Rückflußkühler gekocht. Nach Abheben und erschöpfendem Ausäthern der sauren Schicht werden die vereinigten Ätherlösungen mit Glaubersalzlösung und zum Schluß zweimal mit destilliertem Wasser mineral-säurefrei gewaschen; der Äther wird sodann verjagt und der bei 105° getrocknete Rückstand, das Gesamtfett, gewogen.

Wassergehalt wird nach S. 341 bestimmt.

Glycerin. Glycerin ist in konsistenten Fetten in geringer Menge (0,5 bis 2%) vorhanden, falls zur Bereitung Neutralfett verwendet wurde. Es ist als Nebenbestandteil selten zu bestimmen (siehe Kapitel „Fette und Öle“).

Freier Kalk. Geringe Mengen freien Kalkes finden sich, von der Darstellung herrührend, in vielen konsistenten Fetten.

Vorprobe siehe S. 515. Die nähere Ermittlung wird mit der Seifenbestimmung nach  $\alpha$ ) oder  $\beta$ ) verbunden. In dem fett- und seifenfreien Filtrerrückstand wird Ätzkalk in bekannter Weise bestimmt.

Sonstige Zusätze. Beschwerungsmittel wie Gips, Schwerspat, Stärkemehl, Zusätze zur Erhöhung der Schmierwirkung wie Talk, Graphit oder Färbemittel, wie Ruß, bleiben in Benzin-Alkohol oder Aceton ungelöst zurück und werden nach den bekannten Methoden ermittelt.

Nebenbestandteile. Organische Farbstoffe werden in minimalen Mengen zur Erzielung bestimmter orangegelber oder ähnlicher Farben zugesetzt und brauchen gewöhnlich nicht besonders bestimmt zu werden. Meistens sind sie schon äußerlich erkennbar und reagieren mit Salzsäure unter Rotfärbung.

**Lieferungsbedingungen** (vor dem Kriege gültig, neuere s. S. 449).

Tabelle 31.

**Bedingungen der Großen Berliner Straßenbahn.**

Bezeichnung des Fettes	Schmelzpunkt °C	Seifengehalt %	Wassergehalt %
Konsistentes Fett . . . . .	90	22 bis 25	bis 4
Achsenlagerfett . . . . .	85	18 „ 20	bis 4
Zahnradfett . . . . .	60 bis 65	bis 15	—

### Bedingungen der Bergwerksdirektion Hindenburg O.-S. für die Lieferung von Seilschmiere.

Die Seilschmiere muß frei von Säure, Teer und Teerölen sein, darf höchstens 2% anorganische Bestandteile haben und beim Gebrauch weder harzen noch bröckeln; sie muß von salbenartiger Konsistenz sein, welche ein leichtes Auftragen auf die Seile mittels Borstenpinsel gestattet und sich weder beim Lagern noch im Gebrauch ändert. Im Winter muß sie — garantiert frostsicher — in flüssigerer, im Sommer in festerer Form geliefert werden.

### C. Härteöl (Vergüteöl).

(Literatur: Keßler, Schmiermittelnöt und ihre Abhilfe.)

Um Stahl zu härten (vergüten), wird er durch Erwärmen auf Rotglut gebracht und dann durch Eintauchen in ein Härtemittel plötzlich abgekühlt. Da Wasser infolge seiner hohen spezifischen Wärme und seiner großen Wärmeleitfähigkeit zu schroff wirkt, läßt man die Abkühlung des erhitzten Stahlstückes in einem Ölbad vor sich gehen, wobei sich ein sehr gleichmäßiges, feinkörniges, dichtes Gefüge von hoher Zähigkeit und Festigkeit bildet, ohne daß Spannungen im Material auftreten.

Früher benutzte man als Härteöl allgemein Rüböl oder ein Gemisch von Rüböl mit Mineralölraffinat, sog. technisches Rüböl, im Kriege verwendete man Mineralöledestillat, sogar Teerfettöle, jedoch war bei letzterem die Belästigung der Arbeiter durch den auftretenden Ölqualm seiner Verwendung hinderlich. Beim Abkühlen spielen nur die physikalischen Eigenschaften des Vergütemittels eine Rolle, nämlich Wärmeleitfähigkeit, spez. Wärme und Verdampfungswärme, die von den gebräuchlichsten Kühlmitteln in Tab. 32 angegeben sind (statt Rüböl, von dem keine entsprechenden Zahlen in der Literatur zu finden sind, sind die praktisch wohl gleichen Werte für Olivenöl aufgeführt):

Tabelle 32.

Kühlmittel	Wärmeleitzahl	Spez. Wärme zwischen 0 u. 100°	Verdampfungswärme cal.
Mineralöl (Maschinenöl) . . . . .	0,10	0,4 bis 0,5	70 bis 75
Petroleum . . . . .	0,13	0,4 „ 0,5	70 „ 75
Olivenöl . . . . .	0,15	0,40	70
Wasser . . . . .	0,50	1,00	539

Nach diesen Zahlen muß der Vergütevorgang in Mineralöl ebenso erfolgen wie in Rüböl, und die praktischen Erfahrungen während des Krieges haben bestätigt, daß ein vollwertiger Ersatz für Rüböl im Mineralöl oder Schieferöl vorliegt. Besonders Schieferöl hat sich als sehr brauchbar erwiesen, weil bei gleichem Flammpunkt seine Viscosität geringer ist als die von Mineralölen. Je geringer aber die Viscosität ist, um so weniger Öl bleibt beim Herausnehmen aus dem Kühlbad an den Werkstücken haften, d. h. um so geringer ist der Ölverbrauch beim Vergüten. Während man in Kriegszeiten als mindeste Anforderung

nung an Härteöl ein Schieferöl- oder Mineralöldestillat vom Flammpunkt (im o. T.) über 170° und einer Viscosität von etwa 3 bis 4 bei 50° verlangte, wird man in normalen Zeiten gut raffinierte Öle aus Erdöl oder Schieferteer benutzen, die einen Flammpunkt über 220° (o. T.), eine Viscosität von etwa 2 bei 50° und ein spez. Gewicht von 0,90 bis 0,92 besitzen. Die Raffinierung hat hierbei den Zweck, aus dem Destillatöl diejenigen Anteile zu entfernen, welche beim Eintauchen der glühenden Stahlstücke besonders leicht unter Bildung harzartiger Rückstände zersetzt werden und durch Ablagerung in den Ölkühlern diese verschmutzen und in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigen.

## D. Graphitschmiermittel.

(Literatur: Holde, S. 320 ff.)

Bei heißlaufenden Lagern, beim Einlaufenlassen von Gleitflächen, zum Kühlen und Glätten von Laufflächen wird Graphit als solcher oder in Mischung mit Ölen schon seit langem mit gutem Erfolge verwendet. Durch die günstige Beschaffenheit der Gleitflächen infolge Ausfüllung der Poren durch den Graphit wird der Ölverbrauch wegen der verringerten Reibung herabgesetzt. Allerdings spielen die Aschenbestandteile des verwendeten Graphits eine große Rolle, da bei Gegenwart scharfkantiger Quarzteile im Naturgraphit die Lager stark korrodiert werden können, während feine, amorphe Quarzteile nicht schädlich wirken. Als besonders vorteilhaft haben sich die aschefreien künstlichen Acheson-Graphite in kolloidaler Form (als Aquadag oder Oildag) erwiesen; die von Karplus aus Naturgraphit hergestellten kolloidalen Graphite (Kollag) haben ähnliche Wirkung. Es genügen bereits Mengen von  $\frac{1}{2}$  bis 2% Oildag oder dgl., während größere Graphitzusätze zu Ausscheidungen in den Schmiervorrichtungen, Schmierkanälen, Schmiernuten führen und störend wirken können.

### Untersuchung.

#### Trockene Graphite.

Die Untersuchung erstreckt sich auf die Feststellung der äußeren Eigenschaften (Feinheitsgrad), Wasser-, Asche- und Kohlenstoffgehalt der Flocken- und Pudergraphite, wie sie Ölen zugesetzt werden, sowie auf Bestimmung der Menge der in der Asche enthaltenen Quarzteile und auf deren mikroskopische Prüfung.

Während Acheson- und Kollaggraphit nur Spuren Asche enthalten, schwankt der Aschengehalt der meisten nichtkolloidalen Graphite innerhalb weiter Grenzen (5 bis 60%). Die Asche besteht aus Glimmer, Ton und Quarz und ist, je nach dem Eisengehalt, mehr oder weniger grau bis braun gefärbt.

Man unterscheidet Flockengraphit, welcher den Graphit in Form von Krystalschuppen enthält und den feiner gemahlten Pudergraphit.

1. Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit. 1 g Graphit wird im gewogenen Porzellantiegel im Toluolbad auf 105°

bis zur Konstanz des Gewichts erhitzt (etwa 1 h). Der Gewichtsverlust ergibt den Wassergehalt. Dieser schwankt in weiten Grenzen, z. B. zwischen 0,08 und 1,53%.

2. Aschengehalt und Quarzteile. Die nach 1 erhaltene getrocknete Probe wird im elektrischen Muffelofen oder mit dem Gebläse auf helle Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Der Aschengehalt schwankt zwischen 4 und 66%. Die Abscheidung der freien Quarzteile aus der Asche erfolgt durch Schmelzen der Asche mit Ammoniumpyrosulfat  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7]$  bei etwa  $420^\circ$  und Entfernen der aufgeschlossenen Kieselsäure mittels stark verdünnter salzsäurehaltiger Fluorwasserstoffsäure (50 Vol. HCl spez. Gew. 1,06 und 1,5 Vol. starker Flußsäure). Die mikroskopische Prüfung des nicht aufgeschlossenen Quarzes (siehe

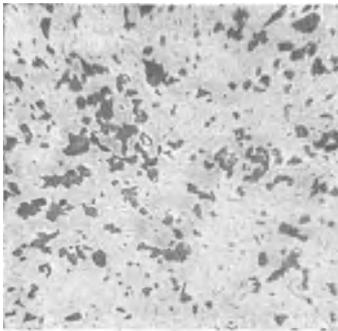


Fig. 73. Quarzteile ( $74 \times$  amorph), die ohne schädliche Wirkung auf weiche Stahlwelle blieben.

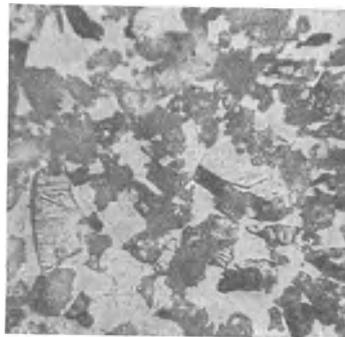


Fig. 74. Quarzteile, welche zu  $74 \times$  Korrosionen einer Welle Veranlassung gaben.

Fig. 73/74) erfolgt im durchfallenden Licht bei geringer (z. B. 82facher) Vergrößerung.

Fig. 73 zeigt amorphe, sehr feine Quarzteilchen eines amerikanischen Pudergraphits, der 14,2% Asche und in dieser 9,9% Quarz enthielt, aber, zu 1% dem Öl zugesetzt, den ausgeglühten Stahlzapfen der Ölprobiemaschine nicht nur nicht beschädigte, sondern sogar dessen künstliche, mit der Schlichtfeile angebrachte Aufrauungen beseitigte. Fig. 74 zeigt im Gegensatz hierzu wesentlich größere und scharfkantige Quarzteile eines Graphits, der 10,9% Asche und in dieser 18,3% Quarz enthielt, die weiche Welle eines Ringschmierlagers aber sehr angriff.

3. Kohlenstoffgehalt bestimmt man nach der Elementaranalyse im Sauerstoffstrom; man muß jedoch wegen der Schwerverbrennlichkeit des Graphits helle Rotglut anwenden und mehrere Stunden, am besten im Porzellanrohr, verbrennen.

Die Bestimmungen des hygroskopischen und des in der getrockneten Substanz durch Verbrennung ermittelten Wassers zeigten wiederholt erhebliche Unterschiede, deren Ursachen (Kohlenwasserstoffgehalt oder hydratisierte Kieselsäure?) noch aufzuklären sind.

### In Wasser oder Öl suspendierte Graphite.

In Wasser suspendierte Graphite kommen in kolloidaler Form als Aquadag und Kollag (wässerig) in Betracht. Die Lösungen dienen als Bohr- und Gleitflüssigkeit für Metallbearbeitung usw. Für ihre Bewertung ist die Haltbarkeit der Lösung maßgebend. Durch Ausfällen des Graphits mit einem Elektrolyt (z. B. Essigsäure) ist erforderlichenfalls der Gehalt an Graphit zu ermitteln, der abfiltriert und nach dem Trocknen gewogen wird.

1. Unterscheidung von kolloidalen und nichtkolloidalen öligen Präparaten nach Karplus:

Der Umstand, daß Oleosole in Öl-Benzin oder Benzollösung dunkle Filtrate geben, während Mischungen mit gröberen Graphiten diese auf dem Filter zurücklassen, ist für die Entscheidung, ob nur kolloidaler oder nichtkolloidaler Graphit vorliegt, nicht ausreichend.

0,25 bis 0,5 g des Handelspräparats werden in der 300- bis 1000fachen Menge Benzol unter kräftigem längerem Durchschütteln gelöst. Die Lösung überläßt man in einem Standzylinder je nach der Höhe der Flüssigkeitssäule 24 bis 72 h der Ruhe und dekantiert dann die Flüssigkeit vom Bodensatz. War das Präparat kolloidal, so ist der Bodensatz äußerst gering und zeigt keine mit dem bloßen Auge oder einer starken Lupe erkennbaren, für nichtkolloidale Graphite charakteristischen Graphitkrystalle (Schuppen), sondern nur amorphe Flocken, die sich leicht durch Schütteln in Benzol zerteilen lassen. Bei Präparaten, die vollkommen oder nahezu frei von kolloidalen Teilen sind, enthält die über dem Boden stehende Lösung nach einigen Tagen nur sehr wenig Graphit; der Graphit hat sich dann fast ganz in Form von schuppigkrystallinischen, glitzernden Teilchen zu Boden gesetzt.

2. Prüfung der Dauer der Schwebefähigkeit des Graphits in Öl, sog. Stabilitätsprüfungen.

Man läßt die Präparate mehrere Wochen unberührt stehen und taucht dann ein Stück Filtrierpapier wenige Millimeter tief in die Flüssigkeit. Bei guter Mischung erscheint das Papier schwarz gefärbt, bei Entmischung ist die oberste Ölschicht blank.

Da die Haltbarkeit der kolloidalen Graphitölsuspensionen (sog. Graphitoleosole) sehr von der Beschaffenheit des Schmieröls abhängt, welchem die Präparate (Oildag, Kollag) bei der späteren praktischen Verwendung zugesetzt werden, erscheint es nötig, diese Stabilitätsprüfungen tunlichst an den Mischungen mit den Schmierölen vorzunehmen, wie sie für die praktische Verwendung in Frage kommen.

a) Prüfung bei Zumischung hellfarbiger Öle (Holde und Steinitz):

20 ccm des Öls werden mit 0,1 bis 0,3 g des Graphitpräparats bis zur Homogenität der Mischung in einem Schälchen durchgerührt. Die Mischung wird in einem 1,5 bis 2 cm breiten Meßzylinder erschütterungsfrei aufgestellt und von Tag zu Tag im durchfallenden Licht unter vorsichtigem Neigen des Zylinders beobachtet. Etwaige Entmischungserscheinungen und Koagulationen werden unter Angabe der entmischten Schichtenhöhen notiert. Ist die Mischung nach 3 bis 4 Tagen noch

flockenfrei, so genügt sie den Anforderungen der Praxis. Wenn auch nach 2- bis 3 wöchigem Stehen keine sichtbare Entmischung stattfindet, wird noch durch Kippen des Zylinders die Menge des etwaigen Bodensatzes kontrolliert. Beim Fehlen eines solchen ist die Mischung als weitgehend haltbar anzusprechen. Sehr geringe Bodensätze, wie sie bei jedem kolloidalen Graphit durch Niederfallen der gröberen Teile (Größe bis  $6 \mu$ ) entstehen, sind belanglos.

$\beta$ ) Prüfung bei Zumischung dunkler Öle (Freundlich, Chem.-Ztg. 40, 358; 1916):

Die mit Maschinenöl verdünnten gut durchgemischten Proben der Graphit-Oleosome werden in 5 cm weiten Standzylindern der Ruhe überlassen. Gleich nach dem Ansetzen sowie nach 4 Wochen werden 1 cm unter der Oberfläche und 1 cm über dem Boden Proben von 1 bis 3 g mit Pipetten abgenommen, die weite Öffnungen und Marken zur Fixierung der Eintauchtiefe besitzen. Die Proben werden in einem Erlenmeyerkölbchen gewogen und nach dem Verdünnen mit Benzol in ihnen die Graphitgehalte nach der unter 3 beschriebenen Methode ermittelt. Je geringer die Abnahme des Graphitgehalts in der oberen Schicht nach längerem Stehen, und je geringer die Zunahme des Graphitgehalts in der Bodenschicht, um so haltbarer ist das Oleosol.

3. Bestimmung des Gehaltes an Graphit und Öl nach Holde (Zeitschr. f. Elektrochemie 23, 116; 1917) durch Zurückhaltung der feinsten Graphitteilchen beim Filtrieren der Benzollösungen über Fullererde (Adsorptionsfiltration):

Etwa 1 g des Oleosols bzw. des ölhaltigen, nichtkolloidalen Graphitpräparates wird mit 100 ccm Benzol verrührt und die Lösung in einem Goochtiegel filtriert, der am Boden mit einer Asbestschicht und darüber in etwa 0,5 cm Höhe mit schwach geglühter, sehr feinpulveriger Fullererde (z. B. XXS von Felber und Bensmann) bedeckt ist und bei  $105^\circ$  bis zum konstanten Gewicht getrocknet war. Der Asbest muß fein geschlämmt und mit Säure gewaschen sein. Die Benzollösung der Graphitsuspension wird, nachdem etwas reines Benzol durch das Filter gegossen wurde, sofort ohne weiteres Stehenlassen durch den Goochtiegel abgesaugt. Der zurückbleibende Graphit wird nach der Auswaschung der Hauptmenge des Öls mit heißem Benzol und zuletzt mit heißem Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform gewaschen, um die absorbierten färbenden Teile des Öles zu entfernen. Die Menge des abfiltrierten Graphits wird durch Wägen des bei  $105^\circ$  wiederholt getrockneten Tiegels ermittelt. Die Differenzberechnung ergibt den Ölgehalt.

Graphitgehalt von Oildag 8,5 bis 15,1%, von Kollag 17,3 bis 18%.

## E. Bohröle, Gleitöle, Textilöle.

### Technologisches.

Zum Kühlen von Werkzeugen beim Bohren, Fräsen, Schneiden von Metallen hat man früher bei gröberen Arbeiten Schmierseifenlösungen, bei feineren Arbeiten fette Öle (Rüböl) oder auch Mineralöl benutzt.

Diese Flüssigkeiten sollen auch das schnellere Gleiten der Werkzeuge über Ecken, Vorsprünge und sonstige Unebenheiten bei der Metallbearbeitung bewirken und heißen daher auch Gleitöle.

Reines Öl ist für sehr glatte Schnitte, z. B. feine Gewindearbeiten, unentbehrlich. Bei Messingbearbeitung wird Wasser, in anderen Fällen auch Milch als Kühlflüssigkeit benutzt. Die Öle halten zwar die Schneide der Arbeitsgeräte scharf, kühlen aber naturgemäß nicht so scharf wie Wasser und wässrige Emulsionen bzw. Seifenlösung.

Die Schmierseifenlösungen wurden vor etwa 25 Jahren meistens durch sog. wasserlösliche (in Wirklichkeit nur mit Wasser eine haltbare Emulsion liefernde) Öle verdrängt, welche Auflösungen von 20 bis 25% Ammoniak- oder Alkaliseseife in Mineralöl neben Wasser sind, oft auch etwas Alkohol enthalten. Die Emulsionen mit Wasser, d. h. 2- bis 5proz. Suspensionen des Öles in Wasser, die durch bloßes Zusammenmischen des Öles mit dem Wasser in der Kälte leicht zu bereiten sind, stellen das eigentliche Kühl- und Gleitmaterial für die Metallbearbeitung dar. Sie greifen, wenn sie aus guten Materialien hergestellt sind, Gußeisen und Stahl bedeutend weniger an als Schmierseifenlösungen. Die gleichen Produkte werden auch als sog. Textilöle beim Verspinnen von Garnen benutzt. An Stelle von Fettseifen werden als emulgierende Stoffe auch Fettschwefelsäuren (z. B. aus Ricinusöl), Naphthensulfosäuren aus alkalischen Abfällen der Erdölraffination, z. B. der Waschungen von Paraffinölen, ferner sog. flüssige Harze, d. h. Harzseifen aus Ablaugen der Zellstoffnatronkochung usw., benutzt. Neuerdings werden auch die harzreichen schweren Öle der Kienteerdestillation, die teilweise oder ganz in ihrem sauren Anteil verseift werden, als Bohröl benutzt. Die Bolegschen wasserlöslichen bzw. emulgierbaren Öle (D. R. P. 122 451) werden unter Oxydation der Ausgangsmaterialien (Öle und Harze) mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali dargestellt. Auch durch Sulfurierung kann die Emulgierbarkeit von Mineralölen erzielt werden (D. R. P. 256 764).

Die in Wasser klar löslichen Öle enthalten gewöhnlich neben Mineralölen oder Harzölen saure Seifen, z. B. Harzseifen bzw. Alkohole, z. B. Amylalkohol (D. R. P. 174 906 von F. W. Klever), Fenchylalkohol (Dr. H. Nördlinger).

Zum Ziehen von Drähten, Wellen und Röhren benutzt man ähnliche Produkte wie zum Bohren, während man früher halb feste tierische Fette, z. B. Talg in Mischung mit wenig Öl, verwendete. Als Ziehöl für Herstellung von Wellen und Röhren haben sich auch Teerfettöle bewährt; ebenso wurden Graphitpräparate mit Erfolg verwendet.

Während des Krieges kamen als Bohröle, z. T. mit etwas Öl emulgiert, und zur Verhütung des Rostens schwach alkalisch gemachte wässrige Lösungen von Zellpech (eingedampfte Sulfitecelluloseablauge), Pflanzenschleimquellungen, wässrige Glycerinpechlösungen, Leimlösungen usw. in den Handel. Bei allen diesen Stoffen wurde Fett als Seifengrundlage vermieden, ebenso wie z. B. bei den oben erwähnten Kienteerbohrölen, und außerdem wurde auch entweder wenig Mineralöl oder

teilweise fast gar kein Mineralöl benutzt. Die vielfach angebotenen „Bohrpasten“ bestehen in der Regel aus Pottasche und Wasserglas, haben evtl. einen Zusatz von 1 bis 2% verseifbarem Fett.

### Untersuchung.

#### Rostschutzvermögen.

Gewogene Gußeisen- bzw. Stahl- oder Messingplatten von  $30 \times 30 \times 3$  mm Größe werden in Glasschälchen in die zu prüfenden wässrigen Lösungen der Bohröle gelegt, von Woche zu Woche herausgenommen, mit Äther abgespült und die Veränderungen ihrer äußeren Erscheinungen und Gewichte ermittelt. Gußeisen verliert z. B. in 3 Wochen in einer 2- bis 5proz. Emulsion von wasserlöslichem Vaselineöl 6 bis 8 mg, in einer 1- bis 2proz. Schmierseifenlösung 14 bis 17,5 mg.

#### Erstarrungspunkt.

Der Zusatz der wasserlöslichen Öle erniedrigt in der Regel den Gefrierpunkt des Wassers, eine 20proz. Ölemulsion ist z. B. noch bei  $-5^{\circ}$  flüssig; deswegen werden wasserlösliche Öle (oder das Neubergerische Perkaglycerin) auch statt Glycerin als Füllflüssigkeit für hydraulische Pressen und Druckleitungen bei tiefen Temperaturen benutzt. Zur Prüfung auf Kältebeständigkeit kühlt man die vorschriftsmäßig bereitete Emulsion nach S. 475 1 bis 4 h ab.

#### Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser.

Bei den Ölen, welche Ammoniakseife enthalten, zersetzt sich die Seife an der Luft allmählich, und die Emulgierbarkeit geht alsdann zurück. Solche Öle müssen daher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Sofern es sich um emulgierbare Öle handelt, ist die Beständigkeit der 2- bis 5- oder 10proz. Emulsion der Öle nach ein- oder mehrtägigem Stehen zu ermitteln. Hierzu werden die Emulsionen in Meßstandzylindern aufbewahrt und von Zeit zu Zeit beobachtet, ob und in welchen Mengen Trennungen der Flüssigkeit stattfinden. Ammoniakseifen enthaltende Öle verlieren ihre Emulgierbarkeit beim Erhitzen oder Behandeln mit Mineralsäure.

#### Prüfung der Zusammensetzung.

1. Gehalt an flüchtigen Stoffen (Wasser, Alkohol, Benzin). Der Wassergehalt wird durch Destillation von etwa 20 g Öl im 1 l-Rundkolben unter Zugabe von Xylol und Bimssteinstückchen und etwas gepulvertem Kaliumbisulfat (zur Verhinderung des starken Schäumens der Seifen) nach S. 341 bestimmt. Klar erscheinende Öle können bis zu 50% Wasser enthalten.

Alkohol (Jodoformprobe): Das wässrige Destillat wird durch nochmalige Destillation über festem Ätzkali zur Entfernung flüchtiger Säuren fraktioniert und die leichtest siedenden Anteile für sich abgetrennt. Man gibt zu dem Destillat nach Ermittlung des spez. Gewichts

ein Körnchen Jod und dann so viel wässrige Kalilauge, daß die durch das Jod bedingte Färbung gerade verschwindet. Beim schwachen Anwärmen wird der Jodoformgeruch besonders deutlich.

**Benzin:** Nach Zersetzen des Öles mit verdünnter Schwefelsäure wird das Benzin direkt oder durch Einleiten von Wasserdampf übergetrieben und oberhalb des Wassers in Meßkolben mit engem graduierten Hals (siehe S. 428) gemessen und isoliert.

**Benzin und Alkohol:** Bei gleichzeitiger Gegenwart von Benzin und Alkohol destilliert man das Öl unter Zusatz von Kaliumbisulfat und Bimssteinstückchen, versetzt das Destillat unter Schütteln mit verdünnter Natronlauge, die den Alkohol aus dem Benzin völlig herauszieht, und destilliert die alkoholische Laugenschicht nach vorheriger Messung der Benzinmenge nochmals. Im Destillat wird alsdann die Alkoholmenge durch Ermittlung des spez. Gewichts festgestellt. Zum Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol hat Manzoff eine Methode beschrieben (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 27, 469; 1914).

2. Freie organische Säure.  $\alpha$ ) Bei Abwesenheit von Ammoniak (durch den Geruch beim Erhitzen leicht kenntlich) wird die freie Säure in üblicher Weise durch Titration mit alkoholischer  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge bestimmt.

$\beta$ ) Bei Gegenwart von Ammoniakseife sättigt die Natronlauge nicht nur die freie Säure, sondern sie zersetzt bei weiterem Zusatz auch die vorhandene Ammoniakseife. Der Farbenumschlag mit Phenolphthalein tritt also erst nach völliger Zersetzung der Ammoniakseife ein, und der Verbrauch an Alkali entspricht der vorhanden gewesenen freien Säure zuzüglich der an Ammoniak gebundenen.

Um letztere zu ermitteln, bestimmt man durch Erhitzen von 20 bis 30 g Öl mit konz. Natronlauge im geräumigen Erlenmeyerkolben mit Reitmeyer-Aufsatz den Ammoniakgehalt des Öles, indem man das übergehende Ammoniak in einer gemessenen Menge  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure auffängt und die verbliebene Säuremenge mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zurücktitiert.

Sind außer Ammoniak keine anderen Basen zugegen, so läßt es sich auch durch einfache Titration einer wässrigen Emulsion des Öles mit  $\frac{n}{2}$ -Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange bestimmen. Die der gefundenen Ammoniakmenge entsprechende Säure, berechnet als Säurezahl, zieht man von dem durch direkte Titration des Öles gefundenen Säuregehalt ab. Die Differenz ist freie Säure.

3. Gehalt an Ammoniak und Ammoniakseifen berechnet sich aus den unter 2 gefundenen Daten ohne weiteres.

4. Unverseifte Neutralstoffe werden aus dem mit Benzin und alkoholischer  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge (Alkohol 80 vol.-proz.) geschüttelten Öl nach Spitz und Hönig (S. 498) quantitativ ausgezogen. Das in der Benzinlösung verbleibende Neutralöl wird in üblicher Weise (S. 497 bis 503) auf Menge und Art von vorhandenem fetten Öl, Mineralöl, Harzöl, Teeröl usw., geprüft. Die unverseifbaren Anteile des schweren Kienteeröls sind dem Harzöl ähnlich.

### 5. Gehalt an Alkaliseife.

Nach Marcusson (Zeitschr. f. angew. Chemie 30, 288, 291; 1917) werden 10 g Öl in 100 ccm Petroläther gelöst und mehrfach mit 50 proz. Alkohol ausgeschüttelt, wodurch die Seifen in die alkoholischen Lösungen gehen. Diese werden eingedampft, getrocknet und gewogen. Da etwa vorhandene Ammoniakseife sich beim Eindampfen unter Hinterlassung freier Säure zersetzt, so ist zu dem gefundenen Gewicht der nach 2.  $\beta$ ) ermittelte Ammoniakgehalt zu addieren. Ob Natron- oder Kaliseife zugegen ist, stellt man durch Behandeln der gewogenen Seifen mit Salzsäure und Versetzen der sauren Lösung mit Platinchlorid fest.

### 6. Kennzeichnung der vorhandenen organischen Säuren.

Harzsäuren werden durch ihre äußere Beschaffenheit und die Morawskische Reaktion (S. 490) erkannt.

Fettschwefelsäuren haben hohen Schwefelgehalt, scheiden sich beim Ansäuern ihrer Lösungen mit Mineralsäure als schweres Öl am Boden ab (falls sie in größerer Menge vorhanden), spalten beim Erhitzen mit Salzsäure leicht Schwefelsäure ab. Liegt die Jodzahl des mit Salzsäure erhitzten Materials nicht merklich unter 70, die Acetylzahl über 125, so war reines Ricinusöl zur Herstellung der Fettschwefelsäure verwendet.

Unterscheidung von Naphthen- und Fettsäure nach Davidsohn siehe S. 489. Die Charitschkoffsche Probe (Seifensiederztg. 34, 509; 1907), bestehend in Grünfärbung der Benzinlösung der Kupferseifen bei Gegenwart von Naphthensäure, führt bei Gegenwart von Leinölsäure zu falschen Resultaten. Nach Marcusson werden etwa 5 g der aus den Säuren hergestellten Alkaliseifen in 100 ccm Wasser gelöst und mit 10 proz. Kupferlösung gefällt. Die Kupferseife wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und mit Benzin geschüttelt. Naphthensaures Kupfer löst sich leicht auf, fettsaures Kupfer (auch bei Gegenwart von Leinölsäure) bleibt fast völlig ungelöst, nur wird durch Linoleate das Benzin grün gefärbt. Technische Ölsäure hat Jodzahl 75 bis 85, Naphthensäure höchstens 30, spez. Gewicht beträgt bei flüssigen Fettsäuren 0,900 bis 0,920, bei Naphthensäuren 0,960 bis 1,0. Auch die Formolitreaction (S. 355) läßt sich nach Marcusson zur Unterscheidung heranziehen (siehe S. 489). Harzsäuren geben auch feste Formaldehydkondensationsprodukte, sie sind aber als solche durch die Morawskische Reaktion sowie durch die Unveresterbarkeit mit alkoholischer Salzsäure zu unterscheiden.

### 7. Prüfung der Bohrölersatzstoffe:

$\alpha$ ) Sulfitpechlösungen enthalten sauren schwefligsauren Kalk und dessen Verbindungen mit den Ligninsubstanzen des Holzes. Die Laugen geben mit überschüssiger Salzsäure einen hellen Niederschlag von Ligninsulfosäure, die sich im Gegensatz zu Fett- und Harzsäuren in Äther, Benzin oder Benzol nicht löst. Beim Erwärmen werden die Säuren dunkel. In der salzsauren Lösung ist Kalk nachweisbar. Alkohol fällt ligninsulfosauren Kalk. Die Lauge reduziert Fehlingsche Lösung. Die schweflige Säure läßt sich durch Erhitzen mit Salzsäure abspalten und durch den Geruch usw. nachweisen.

β) **Natronzellstoffablauge:** Die mit Mineralsäure ausgeschiedenen Huminsäuren sind schwarz, geben im Gegensatz zu den gewöhnlichen Fettsäuren nicht schäumende Alkaliseifenlösungen und sind in Äther, Benzin usw. unlöslich, in Alkohol löslicher. Außerdem entweicht beim Behandeln der Natronzellstoffablauge mit Mineralsäure infolge Gehalts an Schwefelnatrium Schwefelwasserstoff.

γ) **Pflanzenschleim** (Leinsamen-, Salep-, Karagheenschleim) zeigt unter dem Mikroskop Pflanzenzellen, die sich mit Jod teils lachsfarben, teils bläulich färben. Im Gegensatz zu Alkaliseifen von Fettsäuren ist Pflanzenschleim in Alkohol unlöslich, ebenso ist er mit Bleizucker fällbar. Von Eiweißstoffen, tierischem Leim, unterscheiden sich Pflanzenschleimlösungen dadurch, daß sie keine Biuretreaktion (Violett- bis Rotfärbung alkalischer Lösungen mit Kupfersulfat) und beim Verbrennen des Verdampfungsrückstandes keinen Geruch nach stickstoffhaltiger Substanz geben; tierischer Leim enthält 15% Stickstoff. Zum Unterschied von Zuckerlösungen reduzieren sie Fehlingsche Lösung erst nach dem Invertieren mit Salzsäure.

Die pflanzenschleimhaltigen Bohrflüssigkeiten werden aus Leinsamen-, Salep-, besonders aber aus Karagheenmoos hergestellt, und müssen nach Marcusson zur Verhinderung der Fäulnis entweder alkalisch sein oder ein Antisepticum enthalten. Nach demselben Autor genügen etwa 1% freies Alkali, um rostschtzend zu wirken. Der durch Alkohol gefällte Niederschlag löst sich in heißem Wasser nur langsam oder unvollständig; die Lösungen lassen sich schlecht filtrieren. Leinsamenschleim ist als Bohröl deshalb gut geeignet, weil er schon etwas Öl von Natur aus mit sich führt.

δ) Tierischer Leim und manche Pflanzenschleime werden durch Tannin fast quantitativ gefällt. Ersterer zeigt Stickstoffgehalt und Biuretreaktion, letztere sind durch Bleizucker fällbar.

**Nachtrag: Tropfpunkt nach Ubbelohde** für konsistente Fette, Vaseline, Pech u. dergl. (Fig. 75). Der Tropfpunkt ist derjenige Wärmegrad, bei welchem die auf die Quecksilberkugel eines Thermometers aufgetragene Masse unter ihrem Eigengewicht abtropft. In die Glashülse *e* von 10 mm Länge und 3 mm weiter unterer Öffnung füllt man salbenartige Massen durch Hineindrücken unter Vermeidung des Einschusses von Luftblasen ein und entfernt jeden Substanzüberschuß. Feste Massen füllt man geschmolzen in *e* und steckt das Thermometer *a* mit der zylindrischen Metallhülse *b* vor dem völligen Erkalten der Masse von oben her so weit ein, als es die Sperrhaken *d* gestatten. Das Thermometer wird dann in einem etwa 4 cm weiten Reagenzglas durch Kork befestigt und im Wasser- oder Ölbad bei einem Temperaturanstieg von 1° pro Minute erwärmt. Diejenige Temperatur, bei welcher sich eine deutliche Kuppe am unteren (n. b. wulstigen, nicht abgeschliffenen) Rande des Gläschens zeigt, ist der Fließbeginn, diejenige, bei welcher der erste Tropfen fällt, der Tropfpunkt.

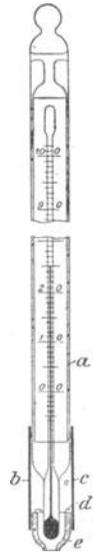


Fig. 75.  
Tropfpunkt-  
apparat  
nach  
Ubbelohde.

## Literatur.

- H. Abraham, Asphalt and Allied Substances. New-York 1918, D. van Nostrand.  
 Alfred H. Allen, Commercial Organic Analysis. Vol. II, Part II: Hydrocarbons, Petroleum, Tar Products, Phenols.  
 Berlinerblau, Erdwachs. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1897.  
 v. Dallwitz-Wegener, Neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln. Verlag von R. Oldenbourg, München-Berlin 1919.  
 Henry Deutsch, Le Pétrole et ses applications. Paris, Société française d'éditions d'art.  
 C. Engler, Die deutschen Erdöle. Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß, 1887. Verlag von L. Simion, Berlin.  
 Engler-Höfer, Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Bd. I bis V. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1913 bis 1919.  
 F. Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Bd. I bis IV. Verlag von Gebr. Bornträger, Berlin 1915 bis 1920.  
 J. Formánek, Benzin, Benzinersatzstoffe und Mineralschmiermittel. Verlag von Julius Springer, Berlin 1918.  
 Aug. H. Gill, Oil Analysis. 5. edition. Philadelphia and London, J. B. Lippincott Comp. 1909.  
 J. Großmann, Die Schmiermittel. C. W. Kreidels Verlag, Wiesbaden 1909.  
 L. Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. Verlag von Julius Springer, Berlin 1913.  
 W. A. Hamor and F. W. Padgelt, The Technical Examination of Crude Petroleum etc. McGraco-Hill Book Co., Ins. New York 1920.  
 Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. 5. Aufl. Verlag von Julius Springer, Berlin 1918. (Abkürzung: Holde.)  
 Ph. Kessler, Schmiermittelnöte und ihre Abhilfe. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1920.  
 Kießling, Chemische Technologie des Erdöls. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1915.  
 Kießling, Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1908.  
 Köhler-Graefe, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1913.  
 G. Krämer und Böttcher, Die deutschen Erdöle und deren Verbreitung. Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß, 1887. Verlag von L. Simion, Berlin.  
 B. Lach, Die Zeresinfabrikation. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1911.  
 Lunge-Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. (Bd. I: Steinkohlenteer.) Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1912.  
 J. Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte. Leipzig 1921. Verlag von Wilhelm Engelmann.  
 Offermann, Das norddeutsche Rohölvorkommen in chemisch-physikalisch-geologischer Hinsicht. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1917.  
 M. A. Rakusin, Die Polarimetrie der Erdöle. Verlag für Fachliteratur, Berlin 1910.  
 J. Redwood, Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte, übersetzt von L. Singer. Verlag von E. Baldamus, Leipzig 1898.  
 Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwelkohle usw. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1895.  
 R. A. Wischin, Die Naphthene. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901.  
 Beschlüsse der Internationalen Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchung von Petroleumprodukten (Wien 1912). . . J. P. K.  
 Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze (früher: Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie) . . . . . Chem.Umsch.  
 Mitteilungen aus dem staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem . . . . . Mitteilungen.  
 Petroleum, Zeitschrift für die gesamten Interessen der Petroleumindustrie . . . . . Petrol.

# Fette und Wachse.

Von

Dr. Ad. Grün, Chefchemiker der Georg Schicht A.-G., Aussig.

Die natürlichen Fette sind Gemische von Triglyceriden der Fettsäuren — Fettsäuren im weiteren Sinne des Wortes, d. h. auch der ungesättigten aliphatischen Säuren und Oxyfettsäuren, sowie einiger cyclischer Säuren — die als Begleitstoffe meistens geringe, selten größere Mengen freie Säuren, Wachsalkohole und Wachsester, Kohlenwasserstoffe, Phosphatide, Farbstoffe (Lipochrome) und akzessorische Bestandteile wie Harze und ätherische Öle enthalten. Nach dem Sprachgebrauch bezeichnet man die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette von Pflanzen als Öle (fette Öle), die von Seetieren als Trane und nur die festen Schmalze und Talge schlechthin als Fette.

Die meisten Wachse sind Gemische von Estern hochmolekularer aliphatischer Säuren mit hochmolekularen Alkoholen, freien Wachsäuren, freien Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, unter denen die Ester gewöhnlich überwiegen und die typische Beschaffenheit bedingen; es gibt aber auch Wachse, wie die der Coniferen, die keine Alkohole enthalten, sondern innere Ester (Estolide) von Oxyfettsäuren sind. Nach dem Sprachgebrauch wird auch ein äußerlich den Wachsen ähnliches Fett, wie der Japantalg, fälschlich als „Japanwachs“ bezeichnet und umgekehrt das äußerlich fettähnliche Wollwachs „Wollfett“ genannt.

Die einzelnen Fette enthalten wenigstens drei — die meisten viel mehr — verschiedene Fettsäuren in Form einfacher (einsäuriger) und sogenannter gemischter (zwei- und dreisäuriger) Glyceride, von welchen die letzteren in mehreren isomeren Formen auftreten können; die Zahl der Bestandteile ist daher, selbst von den Begleitstoffen abgesehen, sehr groß. Die systematische Erforschung der Fette strebt die Ermittlung aller Glyceride, die ein Fett zusammensetzen, an, sie ist aber noch lange nicht so weit gediehen, derzeit kann man nur einige wenige Fette durch Nachweis bestimmter spezifischer Glyceride identifizieren. Für die technische Fettanalyse kommt dieser Umstand weniger in Betracht, für diese sind überhaupt andere Gesichtspunkte maßgebend, als für die systematische oder sogenannte wissenschaftliche Untersuchung.

Man bestimmt in erster Linie den Gesamtfett- oder Reinfettgehalt, sowie die Menge und die Art der Nichtfette, d. h. der Beimengungen, Verunreinigungen oder absichtlichen Zusätze wie Wasser, Trübstoffe (Schmutz), Asche, fettähnliche organische Stoffe usw. Das „Rein-

fett“ selbst wird nur soweit untersucht, als zur Feststellung seiner Identität und seines Reinheitsgrades oder auch nur seiner Verwendbarkeit für diesen oder jenen Zweck erforderlich ist. Die Identifizierung und die Prüfung auf fremde Fette wird in der Regel durch gewisse Anhaltspunkte erleichtert, vor allem durch den Preis des Fettes und die Preise der ähnlichen Fette. Irgend ein Material wird selbstverständlich nur mit einem wohlfeileren Material verfälscht. So wird z. B. eine als Olivenöl deklarierte Ware kein süßes Mandelöl enthalten, wohl aber ist eine Beimischung von Sesamöl, Erdnußöl oder dergl. möglich.

Zur Identitäts- und Reinheitsprüfung des Gesamtfettes dienen qualitative Methoden wie Farbenreaktionen, dann physikalische Messungen wie die Bestimmung des Schmelz- oder Erstarrungspunktes, der Refraktion u. a. m., von chemischen Methoden gewisse Atomgruppenbestimmungen (Ermittlung von Kennzahlen, die von der Art und den Mengenverhältnissen der Säuren des Fettes, z. T. auch von ihrer Bindung abhängen), der qualitative Nachweis oder die quantitative Bestimmung spezifischer Säuren, die Bestimmung und Untersuchung der Begleitstoffe, insbesondere der unverseifbaren Bestandteile, die Prüfung auf Zusätze, usw.

Durch passende Auswahl oder Kombination der Bestimmungsmethoden, die je nach der Art des Fettes und nach seiner Verwendung wechselt, läßt sich fast jedes Fett mit Sicherheit identifizieren und in den wenigen übrigen Fällen mindestens die Gruppenzugehörigkeit ermitteln. Man kann auch in einem Gemisch von zwei oder mehreren Fetten, die nicht sehr nahe verwandt sind, jedes einzelne nachweisen und wenigstens annähernd das Mengenverhältnis bestimmen. Daraus ergibt sich auch meistens schon die Verwendbarkeit als Rohstoff für die Erzeugung von Speisefetten oder bestimmten Fettprodukten, sonst stehen aber auch für die Prüfung eines Fettes auf seine Eignung für technische Zwecke, wie z. B. für die Seifensiederei, die Firnisfabrikation usw. eigene praktische Methoden zur Verfügung.

### Vorbereitungen zur Analyse.

**Probenehmen (Musterziehen)** (vgl. Bd. I, S. 8). Das Probenehmen muß mit der größten Sorgfalt vorgenommen werden, besonders bei flüssigen oder breiigen Fetten, die viel Wasser, Schleimstoffe u. dgl. enthalten, weil sich solche Fette beim Lagern mit der Zeit entmischen. Flüssige Fette werden gründlich durchgemischt, worauf man die Proben wie bei anderen Flüssigkeiten üblich zieht. Von festen Fetten nimmt man bei Lieferung in Fässern gewöhnlich aus jedem zweiten Stück, bei Lieferung in Kisten oder Säcken aus jedem beliebigen fünften Stück, und bei Lieferung in Scheiben aus jeder beliebigen fünften Scheibe mit dem Probestecher eine Probe von mindestens 200 g. Bei ungleicher Größe der einzelnen zu bemusternden Stücke müssen die Gewichte aus den ihnen entnommenen Proben in gleichem Verhältnis zu den Gewichten der betreffenden Stücke stehen. Die entnommenen Proben flüssiger Fette werden in einem reinen Gefäß gut durchgemischt, bei festen Fetten gut durchgeknetet oder bei höchstens 60° zusammen-

geschmolzen und bis zum Erkalten gerührt. Zeigt sich bei der Probenahme beigemischtes Wasser, so ist aus solchen Behältnissen das Wasser in geeigneter Weise zu entfernen und als Tara in Abzug zu bringen. Hiernach erfolgt die Entnahme der Muster aus diesen Stücken, die dann den anderen Mustern aus den übrigen Behältnissen beizumengen sind.

**Reinigen des Fettes.** Vor der Analyse muß das Fett von mechanisch beigemengten Verunreinigungen befreit und getrocknet werden. (Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Beimengungen siehe S. 533.) Suspendierte feste Stoffe, z. B. Samenreste usw. entferne man durch Abfiltrieren im Heißwassertrichter bei einer höchstens 20° über dem Schmelzpunkt des Fettes liegenden Temperatur. Öle, die sehr feine nicht filtrierbare Suspensionen oder Emulsionen von Pflanzenschleim enthalten, erhitzt man kurz auf 250°, wodurch die Schleimstoffe ausgeflockt werden, läßt abkühlen, verdünnt dann soweit als nötig mit Petroläther und filtriert. Bei kältebeständigen Ölen kann man das Koagulieren und Absetzen der Schleimstoffe besser durch längeres Abkühlen auf 0° und darunter erreichen. Wasserlösliche Beimengungen werden durch Ausschütteln mit warmem Wasser entfernt, mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe, wie ätherische Öle, durch Destillation mit Wasserdampf (allenfalls mäßig überhitzt), wobei darauf zu achten ist, daß nicht etwa wasserlösliche und flüchtige Fettbestandteile, niedrige Fettsäuren, mit den nichtfetten löslichen bzw. flüchtigen Beimengungen entfernt werden.

Das Trocknen ist mit besonderer Sorgfalt vorzunehmen, weil sich andernfalls freie niedrige Fettsäuren verflüchtigen, mehrfach-ungesättigte Fettsäuren oxydieren und Oxyfettsäuren anhydrieren können. Man trocknet die Fettlösungen am besten mit wasserfreiem Natrium- oder Magnesiumsulfat, sonst die Fette selbst wie bei der quantitativen Bestimmung des Wassers in einem zweckmäßig mit Thermoregulator versehenen Kohlendioxydtrockenschrank bei höchstens 100 bis 105°.

**Abscheiden der Fettsäuren.** Bei der systematischen Untersuchung eines Fettes müssen immer, bei der technischen Analyse häufig, auch die freien Fettsäuren analysiert werden. Bei technischen Analysen genügt in fast allen Fällen die Untersuchung der Fettsäuren, wie sie durch Verseifen des Fettes und Zerlegen der Seife mit Mineralsäure erhalten werden, die also noch die wasserunlöslichen, unverseifbaren Begleitstoffe beigemischt enthalten.

Von festen Fetten und nichttrocknenden Ölen<sub>1</sub> werden 10 bis 100 g in einer Schale oder tiefen Kochpfanne, am besten aus Nickel, mit etwa der halben Gewichtsmenge Kalilauge vom spez. Gewicht 1,4 (ca. 550 g im Liter) und ein wenig Alkohol auf dem Wasserbade zu klarem Seifenleim verrührt und dieser auf dem Sandbad oder einem Asbesteller unter Rühren eingedickt, bis er nicht mehr nach Alkohol riecht. (Bei leicht verseifbaren Fetten, wie Kokosfett oder Rizinusöl, ist der Zusatz von Alkohol überflüssig.) Dann löst man die Seife in der ungefähr 10fachen Menge Wasser, läßt abkühlen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) an und kocht wieder, bis die ausgeschiedenen Fettsäuren zu einem

klaren Öl geschmolzen sind. Zur Prüfung auf unverseiftes Fett löst man etwa 2 g Fettsäuren in 15 ccm heißem Alkohol, versetzt mit 15 ccm Ammoniak und überschiebt vorsichtig mit kaltem Methylalkohol. Sind Spuren von unverseiftem Fett vorhanden, so entsteht an der Berührungsstelle der Schichten eine Trübung; die Verseifung muß dann wiederholt werden. Bei stark gefärbten oder viel Unverseifbares enthaltenden Fetten versagt die Probe. Erstarren die Fettsäuren beim Abkühlen zu einer festen Scheibe, so durchsticht man dieselbe und gießt die wässerige Unterschicht ab, im anderen Fall wird abgehert. Die Fettsäuren werden wiederholt auf Wasser umgeschmolzen, bis dieses gegen Methylorange neutral reagiert und dann, wie oben für die Neutralfette angegeben, vorsichtig getrocknet. Die wässerige Unterschicht und die Waschwässer werden vereinigt, die darin gelösten niederen Fettsäuren mit Äther oder Petroläther ausgeschüttelt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand von wasserlöslichen Fettsäuren mit den unlöslichen vereinigt oder für sich untersucht. Häufig werden die wasserlöslichen Säuren, deren Menge bei den meisten Fetten sehr gering ist, überhaupt vernachlässigt.

Die Abscheidung der Fettsäuren aus trocknenden Ölen ist im Prinzip dieselbe wie bei anderen Fetten, soll aber wegen der Empfindlichkeit der mehrfach-ungesättigten Säuren gegen Luftsauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff, also in einer geschlossenen Apparatur vorgenommen werden. (Eine zweckmäßige Arbeitsweise beschrieben Grün und Schönfeld, Zeitschr. f. angew. Chemie 29, I. 38; 1916.)

Zur Verseifung von Wachsen und einigen ausnehmend schwer verseifbaren Fetten, wie Japantalg, erhitzt man mit alkoholischer Lauge und Toluol oder Xylol, oder mit amyalkoholischer Lauge auf dem Sandbade zum Sieden der Lösung, treibt die Lösungsmittel mit auf 130° überhitztem Wasserdampf ab und zerlegt die Seifenlösung wie oben angegeben. Nach Henriques (Zeitschr. f. angew. Chemie 8, 721; 1895) kann man Wachse auch mit normaler alkoholischer Lauge bei Gegenwart von Petroläther ohne Erhitzen verseifen, nur ist bis 24stündige Einwirkung erforderlich.

**Umestern des Fettes.** Verschiedene analytische Trennungs- und Bestimmungsmethoden werden, statt mit dem Neutralfett selbst, besser mit dem Gemisch der Methyl- oder Äthylester seiner Fettsäuren ausgeführt, das man am einfachsten durch die Alkoholyse oder Umesterung des Fettes erhält.

Das trockene Fett wird mit dem gleichen bis doppelten Volumen absolutem Alkohol (Methyl- oder Äthylalkohol), dem man 1 bis 2% seines Gewichtes an konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt hat, unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad oder besser auf einem Sandbade unter Durchrühren mit einem kräftigen Kohlendioxydstrom bis zur Auflösung erhitzt, dann ohne Rühren weitergekocht. Bei sehr hochschmelzenden Fetten wird von Anfang ein Lösungsmittel wie Benzol zugesetzt. Die Umesterung ist nach längstens 8 bis 12 Stunden, bei Anwendung größerer Alkoholmengen schon in kürzerer Zeit beendet.

Nach dem Erkalten neutralisiert man die Schwefelsäure mit alkoholischer Lauge, destilliert den unverbrauchten Alkohol und etwa zugesetztes Lösungsmittel ab, löst das abgesetzte Glycerin und Kaliumsulfat durch Zusatz von Wasser, wäscht die Esterschicht und trocknet. Man prüft den Ester auf einen etwaigen Neutralfettgehalt durch die Reaktionen auf Glycerin und wiederholt nötigenfalls die Umesterung.

Freie Fettsäuren können in gleicher Weise durch Kochen mit dem doppelten Volumen Alkohol bei Gegenwart von ein wenig mehr (bis 3%) konz. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff oder unter Zusatz von 0,5 bis 1%  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure verestert werden. Für kleine Fettsäuremengen nimmt man viel mehr Alkohol, so daß die Veresterung nur wenige Minuten dauert.

**Abwägen.** Die festen Fette und Fettsäuren, die zur Untersuchung gelangen, sind in den meisten Fällen Gemische von höher und tiefer schmelzenden Verbindungen, die beim langsamen, ungestörten Abkühlen ihrer Schmelzen ungleichmäßig erstarren bzw. kristallisieren. Die Proben sind daher oft nicht homogen. Man schmilzt deshalb am besten die ganze Probe auf, mischt gut durch und läßt unter fortwährendem Umrühren erstarren, worauf man die zur Analyse nötige Substanzmenge entnimmt, oder man entnimmt sie noch besser dem geschmolzenen Fett. Zu diesem Zwecke bedient man sich wie beim Abwägen von Ölen einer kleinen mit einer Kautschuktute versehenen Pipette. Ist das für die analytische Bestimmung nötige Gefäß zu groß und zu schwer, wie z. B. die bei der Jodzählbestimmung erforderliche Halbliterflasche, so wägt man die Substanz am besten in einem ca. 1 ccm fassenden Miniaturbecherglas und bringt dieses mittels der Pinzette in das Reaktionsgefäß.

### Analyse des Rohfettes.

(Bestimmung des Reinfettgehaltes und der Beimengungen.)

Man prüft zunächst die äußere Beschaffenheit und bestimmt die Menge der Verunreinigungen und den Fettgehalt der Probe.

**Prüfung der äußeren Beschaffenheit.** In vielen Fällen kann man schon am Geruch erkennen, ob ein bestimmtes Fett vorliegt oder beigemischt ist, so bei Tranen, Holzöl, Leinöl, Palmöl, Knochenfett. Ist der Geruch wenig ausgeprägt, so erwärmt man die Probe oder vermischt sie mit Schwefelsäure. Bei besseren Fetten, insbesondere bei Rohstoffen für die Speisefetterzeugung prüft man den Geschmack. Die Färbung ist bei den Fetten, von wenigen Ausnahmen (z. B. Palmöl) abgesehen, nicht charakteristisch, die Prüfung der Farbintensität dient nicht zur Erkennung, sondern zur Wertbestimmung. Zu meist begnügt man sich, die Farbe einer mehr oder weniger dicken Schicht z. B. im Reagensglas mit einem Muster zu vergleichen. Für genauere Messungen verwendet man Kolorimeter (vgl. Bd. I, S. 269), wie die zur Leuchtölprüfung dienenden von Sta m m e r oder die ähnlichen von Saybolt, Hellige u. a. m. Ein Spezialapparat ist das Tintometer von Lovibond (Zeitschr. f. anal. Chem., Ref. 28, 686; 1889; s. a. Bd. IV, Abschnitt „Anorganische Farbstoffe“). Im allgemeinen

sind helle Fette wertvoller als dunkel gefärbte, es kommt aber nicht nur auf die Intensität der Färbung an, sondern auch auf ihre Beständigkeit. Ein dunkleres aber leicht bleichbares Fett ist in den meisten Fällen einem helleren, jedoch nicht- oder nur unvollkommen bleichbaren vorzuziehen. Dasselbe gilt mit. für den Geruch. Man prüft durch Probebleichen bezw. Desodorisieren mit Bleicherde, Bleichkohlen oder durch chemisches Bleichen mit Luft, Superoxyden, Bichromatgemisch u. s. w., kurz mit dem nachher praktisch anzuwendenden Bleichmittel.

**Verflüchtigungsverlust (Gesamtflüchtiges).** An flüchtigen Fremdstoffen können vorliegen: Wasser, Extraktionsmittel wie Benzin u. a. m., in betrügerischer Absicht zugesetztes Mineralöl, Denaturierungsmittel wie Rosmarinöl, in pflanzlichen Fetten auch andere ätherische Öle (Senföl, ätherisches Kokosöl usw.). Nachdem alle flüchtigen Bestandteile gleich wertlos sind, bestimmt man häufig nur ihre Gesamtmenge.

Schnellmethode (Fahrion, Chem. Ztg. 30, 267; 1906.) Die Einwaage, etwa 5 g Fett, wird (im Platintiegel oder im Porzellanschälchen, eventuell nach Abkochen auf dem Wasserbad mit 5 ccm absolutem Alkohol, dessen Dämpfe schon den größten Teil des Wassers mit sich führen) auf dem Asbesteller bis zum Aufhören des Schäumens erhitzt. Das Verfahren gibt bei Fetten ohne flüchtige oder mehrfach ungesättigte Säuren brauchbare Näherungswerte.

**Genaue Bestimmung.** Ein niedriges, breites Wägegläschen wird mit etwa 20 g frisch ausgeglühtem Seesand oder dergl. beschickt. Dazu werden 10 bis 12 g Fett eingewogen und im Sand möglichst gleichmäßig verteilt. Man erhitzt im Kohlendioxydtrockenschrank, am besten mit Kochsalz- oder Glycerinheizbad, bis zur Gewichtskonstanz auf 102 bis 105°.

Für Fette mit viel flüchtigen Säuren verwendet man den Trockenapparat von Stiepel (Einheitsmethoden, Berlin 1910, 18): ein doppelt tubulierter Kolben mit Gaseinleitungsrohr und Schrötterschem Absorptionsaufsatz, der mit Wasser gefüllt wird; man erhitzt unter Durchleiten von Kohlendioxyd, die flüchtigen Säuren sammeln sich im Aufsatz, man bestimmt ihre Menge durch Titrieren und zieht sie vom Gesamtflüchtigen ab.

Die genaue Bestimmung des Gesamtflüchtigen ist schwierig, wenn das Fett flüchtige Bestandteile wie Rückstände vom Extraktionsbenzin enthält, die über die 100° sieden, oder wenn ihm größere Mengen von Stoffen beigemischt sind, die organische Lösungsmittel hartnäckig zurückhalten, wie z. B. die Kalkseifen der Knochenfette. Die Temperatur darf zur Vermeidung von Fettverlusten auch in diesen Fällen nicht über 102°, höchstens 105°, gesteigert werden, man muß deshalb das Erhitzen länger, mitunter 12 bis 15 Stunden fortsetzen.

**Wassergehalt.** Zur Orientierung erhitzt man eine Probe im Reagensglas, dessen Wände vorher mit dem schwach erwärmten Fett benetzt wurden. Reine Fette schmelzen klar; bei Gegenwart von Wasser trübt sich die Gefäßwand infolge Emulsionsbildung. Größere Mengen Wasser verursachen je nach den übrigen Beimengungen Schäumen, oder sie

scheiden sich in Tröpfchen ab und knattern und zischen beim Wegkochen.

Die quantitative Bestimmung erfolgt nach der Xylolmethode von Marcusson, s. Bd. III, S. 341; bei seifenhaltigen Fetten wird zum Vermeiden des Schäumens etwas Ölsäure zugesetzt.

Über eine neue thermische Schnellmethode siehe Oertel, Chem. Ztg. 44, 854; 1920.

Reine Fette können kaum mehr als etwa 1% Wasser enthalten; große Mengen lassen sich zwar mechanisch im Fett verteilen, setzen sich aber beim Lagern ab. Anders bei Gegenwart von Eiweiß- oder Schleimstoffen, Seifen (z. B. in Raffinationsabfällen) und anderen wasserlöslichen oder hygroskopischen Stoffen: Fette, denen in betrügerischer Absicht Kleister und dergl. beigemischt ist, können auch noch bei einem Gehalt von 35% Wasser äußerlich homogen scheinen.

**Flüchtige organische Beimengungen.** Qualitative Prüfung im Wasserdampfdestillat des Fettes, quantitative Bestimmung durch Abziehen des Wassergehalts vom Gehalt an Gesamtflüchtigen.

**Nichtflüchtige organische Beimengungen.** Harzsäuren können aus Ölen, die nur wenig freie Fettsäuren enthalten, am einfachsten entfernt werden, indem man nach Fahrion (Chem. Rev. 18, 239; 1911) mit Soda oder Pottaschelösung ausschüttelt und die alkalische Harzlösung mit Mineralsäure fällt. Enthält das Fett größere Mengen freier Fettsäure oder ist eine quantitative Bestimmung der Harzsäure nötig, so verfährt man folgendermaßen (vgl. Wolff und Scholze, Chem. Ztg. 38, 382; 1914): Die Substanz wird mit der 5- bis 10fachen Menge etwa 4proz. absolut-alkoholischer Schwefelsäure 2 Minuten am Rückflüßkühler gekocht, wobei nur die Fettsäuren verestert werden; nach dem Abkühlen verdünnt man mit Äther, schüttelt die Harzsäuren mit sehr verdünntem Alkali aus und fällt mit Säure. Um noch unverestert gebliebene Fettsäuren zu entfernen, wiederholt man die Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure, wobei man aber bei Zimmertemperatur, dafür 1½ bis 2 Stunden einwirken läßt und verfährt weiter wie angegeben. (Über die genaue Ausführung s. a. S. 673.)

Naphtensäuren finden sich kaum in Fetten. Gegebenenfalls verraten sie sich schon durch ihren charakteristischen Geruch. Zum Nachweis dient die intensive Grünfärbung von Benzin durch trockene Kupfernaphtenate (Marcusson, Zeitschr. f. angew. Chem. 30, I, 292; 1917; Davidsohn, Seifensiederztg. 36, 1591; 1909): Man fällt die neutrale, etwa 5proz. Lösung des verseiften Fettes mit Kupfersulfatlösung, wäscht den Niederschlag, trocknet ihn bei gelinder Wärme und schüttelt mit etwa 10 ccm Benzin aus; dieses wird noch bei 2% Naphtensäure im Gesamtfett intensiv grün gefärbt.

Beimengungen von schwerflüchtigen unverseifbaren Stoffen, wie Harzöle, Paraffin, Ceresin usw., können von neutralen Fetten nicht abgetrennt werden; sie werden nach der Verseifung und Trennung der sauren Fettbestandteile vom „Unverseifbaren“ in diesem nach S. 599 nachgewiesen.

**Trübstoffe (Schmutz).** Trübstoffe, unlösliche Fremdstoffe, mechanische Verunreinigungen oder auch kurzweg Schmutz nennt man

alle in Fetten oder deren Lösungen unlöslichen Beimengungen mit Ausnahme von Seifen; es sind Gewebeteilchen, Hautfragmente, Zelltrümmer, Pflanzenschleime usw. oder auch absichtlich zur Beschwerung oder Wasserbindung zugesetzte Substanzen, wie Ton, Kreide, Holzmehl, Stärke usw.

Zur Gesamtbestimmung löst man 15 bis 20 g Fett in etwa 100 ccm eines niedrigsiedenden Extraktionsmittels (Petroläther S. P. etwa 60°, bei Oxyfettsäuren enthaltenden Ölen Äther, Tetrachlorkohlenstoff oder dergl.), filtriert, wäscht das Filter mit dem betreffenden Lösungsmittel fettfrei, trocknet etwa 1 Stunde lang bei 100° und wägt. Man kann auch das Fett direkt in ein trockenes, gewogenes Faltenfilter oder in eine Soxhlehülse einwägen und im Soxhletschen oder im Graefeschen Apparat (s. S. 618) erschöpfend extrahieren. Enthält das Fett Seifen, so muß man mit Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen oder Benzol extrahieren, die auch die (trockenen) Seifen lösen, oder den Extraktionsrückstand mit heißem Elain seifenfrei waschen, worauf das Elain mit Petroläther verdrängt wird. Durch Veraschen der gewogenen Trübstoffe bestimmt man ihren Gehalt an anorganischen Bestandteilen, die Differenz ergibt die Menge der organischen Verunreinigungen.

Die Schmutzbestimmung gibt bei Stärke enthaltenden Fetten ein wenig zu hohe Werte, weil Stärkemehl hartnäckig Fett zurückhält; in solchen Fällen wird sich vorhergehendes Aufschmelzen mit alkoholischer Lauge empfehlen.

**Bestimmung einzelner Trübstoffe.** Die Zusammensetzung der Trübstoffe läßt sich häufig schon durch den bloßen Augenschein oder durch die mikroskopische Prüfung des entfetteten Rückstandes feststellen.

Stärke wird unter dem Mikroskop, sowie durch die Jodreaktion erkannt; zur quantitativen Bestimmung verkleistert man den Extraktionsrückstand durch Kochen mit Wasser, invertiert mit verdünnter Salzsäure und titriert den Traubenzucker wie üblich mit Fehlingscher Lösung (vgl. Bd. IV Abschnitt „Zucker“).

Schleimstoffe weist man in rohen oder schlecht raffinierten Ölen nach, indem man 50 bis 100 g auf 250° erhitzt, wobei sich die Schleimstoffe mit etwa vorhandenem Eiweiß in Flocken von froschlauchartigem Aussehen abscheiden (sogenanntes Brechen des Leinöls).

Zur quantitativen Bestimmung der Schleimstoffe filtriert man das Öl nach Verdünnen mit niedrigsiedendem Petroläther, wäscht den Rückstand und trocknet ihn bei 105°. Dann kocht man mit verdünnter Salzsäure, wobei die Schleimstoffe hydrolysiert werden und zu etwa 60% Traubenzucker geben. Der Traubenzucker wird nach Fehling titriert; 10 Teile entsprechen 16,72 Teilen Schleim. Selbstverständlich ist diese Methode nur bei Abwesenheit von Stärke und Zuckerarten anwendbar.

Eiweißstoffe (häufig in Abfallfetten, schlechten Tranen und Fischölen vorkommend) werden im entfetteten Rückstand nach Kjeldahl (vgl. Bd. II, S. 1181) bestimmt.

Alkaliseifen. Ein Gehalt an Alkaliseifen wird meistens schon daran erkannt, daß das Fett beim Schütteln mit Wasser eine weiße

Emulsion bildet, die durch Mineralsäure zerlegt wird. Seifenhaltige Fette lösen sich gewöhnlich auch nicht klar in Fettlösungsmitteln. Abfallfette können aber bis 10% enthalten und trotzdem in Äther, Petroläther und in alkoholhaltigem Benzol klar löslich sein. Zum qualitativen Nachweis verascht man eine solche Lösung: Ein Aschenrückstand kann nur von Seife, nicht von anorganischen Substanzen herühren. Zur quantitativen Bestimmung löst man das eingewogene Fett in Benzin, schüttelt die nötigenfalls filtrierte Lösung mit heißem Wasser, setzt Methylorange (das eine stärkere Säure als die höhere Fettsäure ist) zu und titriert unter Umschütteln mit  $\frac{n}{10}$ -Mineralsäure auf rot. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Säure entspricht 0,0040 g NaOH oder annähernd 0,03 g Natronseife. Ist größere Genauigkeit erforderlich, so berechnet man aus dem Säureverbrauch den Seifengehalt mit Hilfe des mittleren Molekulargewichtes der Seifen; dieses ergibt sich aus dem mittleren Molekulargewicht der Fettsäuren (Bestimmung s. S. 559—560) und dem Verbindungsgewicht des Alkalis.

Man kann den Seifengehalt übrigens auch indirekt ermitteln, indem man erst im ursprünglichen Fett den Gehalt an freier Fettsäure durch Titration bestimmt, dann in einer mit Salzsäure durchgeschüttelten und mineral säurefrei gewaschenen Probe; die Differenz entspricht der vorhanden gewesen, durch die Salzsäure zerlegten Seifenmenge.

Kalkseifen. Die Anwesenheit größerer Mengen Kalkseife, häufig in Knochenfetten, erkennt man meistens schon an der Konsistenz des Fettes, es ist dann zähe, fadenziehend.

Zur quantitativen Bestimmung verfährt man wie bei Bestimmung von Alkaliseifen oder nach der Konventionsmethode (Einheitsmethoden, S. 20): Der bei der Trübstoffbestimmung verbleibende petrolätherunlösliche Rückstand wird vom Filter gespült, mit ein wenig Salzsäure zerlegt, dann wird ausgeäthert, die nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Fettsäure gewogen und auf Kalkseife umgerechnet; 14 Teile Fettsäure von gewöhnlichen Kernfetten entsprechen ungefähr 15 Teilen Kalkseife.

Zur genaueren Umrechnung auf Kalkseife titriert man die ausgewogene Fettsäure, berechnet aus dem Alkaliverbrauch die äquivalente Menge  $Ca-2H$  und schlägt sie zum Fettsäuregewicht:

Beispiel: Ausgewogen . . . . . a gr Fettsäure  
 Zur Neutralisation derselben verbraucht b ccm  $\frac{n}{1}$ -Lauge  
 Kalkseifenmenge =  $(a + 0,01902 b)$  gr.

Asche. (Alkali, Alkalikarbonate, Kochsalz, Sulfat, Kalk, Kreide, Ton u. a. m.) Der Aschengehalt soll nicht über  $\frac{1}{2}$  bis 1% betragen, in Abfallfetten kommen heute aber auch 10 bis 12% vor.

Die Einwage von etwa 10 g Fett wird im Tiegel erhitzt, ein Docht aus einer zusammengerollten Scheibe aschenfreien Filtrierpapiers, der in einer Drahtschlinge befestigt ist, eingesenkt und nachdem er sich vollgesogen hat, angezündet, worauf das Fett langsam ohne Schäumen oder Fortreißen von Aschenteilchen abbrennt. Der Rückstand wird direkt erhitzt und weißgebrannt. — Enthält das Fett Seifen, so bleiben die Metalle derselben als Carbonate zurück, es wird folglich zuviel Asche

gefunden; in diesen Fällen glüht man unter Zusatz von Ammonnitrat bis die Kohlensäure vollkommen ausgetrieben ist. Ursprünglich vorhandenes Carbonat wird nebenbei titrimetrisch bestimmt und die Aschenbestimmung entsprechend korrigiert.

Bei der Zusammenstellung der Analysenwerte ist zu vermeiden, daß die Asche oder Teile der Asche doppelt gezählt werden: Einmal als Bestandteile der Trübstoffe, dann in der Asche. Andererseits darf man nicht annehmen, daß die Trübstoffe und die unlöslichen Seifen die gesamte Asche enthalten, weil das Fett auch Asche (Basen von Schwermetallseifen) gelöst enthalten kann.

Auf einzelne Basen wie Kalk, ganz besonders auf Eisen, Nickel, Kupfer, prüft man im Glührückstand nach den Regeln der Mineralanalyse, auf freie Alkalien und Ammoniak muß dagegen selbstverständlich direkt im Fett geprüft werden.

Freies Alkali kann in seifenhaltigen Fetten vorkommen, es wird in einem absolutalkoholischen Auszug des Fettes oder in alkoholisch ätherischer Lösung durch Phenolphthalein nachgewiesen, bezw. durch Titrieren mit Salzsäure quantitativ bestimmt.

Ammoniak findet sich mitunter in Abfallfetten. Sehr minderwertige Öle und Trane, z. B. aus Fischen, Abfällen der Konservenerzeugung, deren Eiweißstoffe sich vor der Entfettung schon zu zersetzen begannen, können beträchtlich viel Ammoniak enthalten. Man isoliert durch Ausschütteln mit verdünnter Säure und bestimmt es, wie üblich, durch Abdestillieren aus der alkalisch gemachten Lösung.

Freie Mineralsäuren schüttelt man gewöhnlich mit warmem Wasser aus oder man turbiniert etwa mit siedendem Wasser. Im Wasser prüft man mittelst der üblichen Einzelreaktionen auf die Säuren, nicht nur mit Methylorange, weil dieses auch wasserlösliche Fettsäuren indiziert. Bei technischen Fetten kommt in erster Linie Schwefelsäure in Betracht. Sehr kleine Mengen werden selbst von siedendem Wasser nicht aus dem Fett gelöst, wohl aber bei Zusatz einer Spur Salzsäure.

Von organisch gebundenen Mineralsäuren kommt nur die Phosphorsäure in natürlichen Fetten bezw. in Begleitstoffen derselben, Lecithinen oder anderen Phosphatiden, vor. Ihre Bestimmung kommt in der technischen Analyse nicht in Betracht. Ebenso wenig die des Jods, das in sehr geringen Mengen in Lebertranen enthalten sein kann.

**Bestimmung des Gesamtfettes (Reinfett).** Das Gesamtfett wird vielfach bloß durch Abziehen des Prozentgehaltes an Nichtfett von Hundert berechnet. Diese indirekte Bestimmung genügt bei nicht sehr stark verunreinigten Fetten; es darf aber nicht Wasser, Schmutz und die gesamte Asche abgezogen werden, weil sonst die im Schmutz enthaltene Aschenmenge doppelt gezählt wird, sondern nur Wasser, Schmutz und die etwa im Ätherextrakt enthaltene Aschenmenge. Zuverlässiger ist die direkte Bestimmung.

In normalen, seifenfreien Fetten ist der Äther- oder Petrolätherextrakt praktisch reines Fett. Man kann seine Bestimmung mit derjenigen der Trübstoffe verbinden, indem man einfach die bei dieser

Bestimmung anfallende ätherische oder petrolätherische Fettlösung nach Filtrieren über wasserfreiem Natriumsulfat einengt, den Rückstand mit aller Vorsicht (bei Gegenwart von flüchtigen Säuren oder von Glyceriden derselben bei niedriger Temperatur im Vakuum, bei Gegenwart trocknender Säuren in Kohlendioxyd- oder Wasserstoffatmosphäre) trocknet und wägt.

Bei Fetten, die viel Schleimstoffe, Asche, mehlartige Beimengungen usw. enthalten, verfährt man besser wie bei der Abscheidung von Fett aus fetthaltigen Stoffen, s. S. 618, indem man einige Gramme Substanz im Soxhlet- oder Graefeschen Apparat mit niedrig siedendem Petroläther, Äther, oder (in den oben erwähnten Ausnahmefällen) mit Tetrachlorkohlenstoff oder dergl. extrahiert. Enthält solches Fett keine festen Beimengungen, so empfiehlt es sich, vor der Extraktion von diesen zur besseren Verteilung zuzumischen.

3 g extrahierter Sulfitzellstoff werden zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Dann werden 5 g Fett zugemischt und  $1\frac{1}{2}$  Stunden getrocknet. Die Gewichtsabnahme ergibt den Wassergehalt des Fettes, die darauffolgende Extraktion der getrockneten Masse im Soxhlet das Gesamtfett.

Seifenhaltige Fette behandelt man vorher mit verdünnter Salzsäure; sind wasserunlösliche Seifen vorhanden, wie in Knochenfetten, oder anorganische Stoffe, die hartnäckig Fett einschließen, so wird mit der Mineralsäure etwa 10 Minuten gekocht, ausgeäthert oder nötigenfalls eingedampft, Sand oder Sulfitzellstoff zugemischt und extrahiert.

**Untersuchung des Gesamtfettes.** Für diese Untersuchung verwendet man das von Asche und Trübstoffen befreite, getrocknete Gesamtfett; etwa beigemengte Seifen werden nicht entfernt, sondern durch Behandeln des Rohfettes mit Säure zerlegt, so daß die Fettsäuren der Seifen beim Gesamtfett verbleiben. Eine systematische Untersuchung ist nicht nötig, es sei denn, daß ein unbekanntes Fett vorliegt. Dann handelt es sich eben nicht bloß um eine technische Prüfung. Bei der Vielfältigkeit der Materialien und der Verwendungszwecke lassen sich auch nicht allgemein gültige Vorschriften für die Untersuchungen aufstellen, man wendet von den unten angeführten Methoden der systematischen Fettanalyse fallweise die einen oder die anderen an, wie sie sich nach der Art des Fettes, bzw. der äußeren Beschaffenheit und nach der beabsichtigten Verwendung bzw. nach den Verwendungsmöglichkeiten als nötig erweisen. Meistens bestimmt man zuerst Verseifungszahl und Jodzahl, die schon viel über die Gruppenzugehörigkeit des Fettes aussagen, bestimmt den Gehalt an freier Säure und an Unverseifbarem, das, wenn größere Mengen vorhanden, einerseits auf Wachsalkohole, andererseits auf fremde Zusätze geprüft wird; nötigenfalls bestimmt man die übrigen Kennzahlen des Fettes und der Fettsäuren und vergleicht mit den in der Tabelle am Schlusse des Abschnittes geordneten Literaturangaben über die Kennzahlen der einzelnen Fette.

**Bewertung.** Im Handel bestehen über die Verkaufsbasis vielfach noch Unklarheiten, weshalb hier kurz die üblichen Bewertungsgrund-

sätze angeführt seien. Für die Auswahl ist der Verwendungszweck maßgebend. Man bewertet:

1. Nach der sogenannten „Verseifbarkeit“, d. h. nach dem Gesamtgehalt an verseifbarer Substanz (Neutralfett und freie Fettsäuren);

2. nach dem Gehalt an Gesamtfettsäuren oder „Fettsäurehydraten“, d. h. der nach Verseifung der Probe durch Zersetzung der Seife erhaltenen Fettsäuremenge, abzüglich der unverseifbaren Bestandteile;

3. nach dem Gehalt an „seifensiederisch verwertbaren“ Fettsäuren (Methode Stiepel S. 596). Dieser Begriff umfaßt die Fettsäuren gemäß 2), soweit sie petrolätherlöslich sind, also unter Ausschluß der oxydierten Fettsäuren, da diese für die Kernseifenherstellung wertlos sind.

Schließlich ist zu erwähnen:

4. die viel benutzte, aber bei nicht sehr reinen Fetten zu verwerfende „Differenzmethode“ oder „Wiener Methode“, nach der alles nach Abzug von Wasser, Asche und Schmutz verbleibende Material als „Fett“ bewertet wird. (Näheres siehe Braun, Seifensiederzeitung 48, 869, 889; 1921.)

## Ausgewählte Methoden der systematischen Fettanalyse.

### A. Physikalische Methoden.

#### Spezifisches Gewicht (Dichte).

Flüssige Fette und Glycerine werden gewöhnlich bei 15° bis 20°, feste Fette und Fettsäuren je nach dem Schmelzpunkt bei 40° bis 100° untersucht und die Dichte auf Wasser von der Untersuchungstemperatur oder von 15° bezogen. Wird die Bestimmung bei einer anderen Temperatur ausgeführt, so rechnet man die beobachtete Dichte mit Hilfe eines Korrektionsfaktors um. Dieser beträgt bei neutralen Fetten zwischen 15° und 100° für je 1° etwa 0,00065 bis 0,00077, bei Wachsen 0,00081 bis 0,00084 und ebensoviel bei den höheren gesättigten Säuren und beim Paraffin. Meistens genügt bei Fetten zur Umrechnung von der Dichte  $d^t$  bei der Beobachtungstemperatur  $t$  auf die Dichte bei 15° die Näherungsformel mit dem Durchschnittsfaktor 0,0007;

$$d^{15} = d^t + 0,0007 \cdot (t - 15).$$

Für Präzisionsbestimmungen, insbesondere solche bei hoher Temperatur, rechnet man aber genauer, mit dem dilatometrisch bestimmten Ausdehnungskoeffizienten der Substanz (s. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle, Berlin 1918, 7).

Es wäre ratsam, die Bestimmungen oder wenigstens die Angaben der Resultate zu vereinheitlichen, und zwar am besten nach dem offiziellen Vorschlag zur Untersuchung von Speiseölen und Fetten (Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, Berlin 1912): Angabe der Dichte bei 15°, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit ( $d_4^{15}$ ).

Zur Umrechnung der auf Wasser von der Bestimmungstemperatur 15° bezogenen Dichte ( $d_{15}^{15}$ ) auf Wasser von 4° ( $d_4^{15}$ ) dividiert man den Wert durch 1,00087.

Die Reduktion auf den leeren Raum kommt praktisch nicht in Betracht; die Korrektur liegt um 0,0001.

Für die meisten Bestimmungen genügen Senkspindeln (Aräometer), sonst verwendet man Pyknometer und zwar für Messungen bei mäßigen Temperaturen am besten das Präzisionspyknometer der Firma Dr. H. Goeckel, Berlin N, das bei 15° genau 10 ccm faßt, so daß sich die Dichte einfach durch Division der ausgewogenen Substanzmenge durch 10 ergibt. Für höhere Temperaturen wird das Sprengelsche Rohr verwendet. Die hydrostatischen Wagen sind weniger geeignet. Über die Ausführung der Dichtebestimmungen mit der Senkspindel, siehe Bd. I, S. 217, über Bestimmung mit den Pyknometern und der hydrostatischen Wage siehe Bd. II, S. 643 und Bd. III, S. 333.

Die Bestimmung der spez. Gewichte von Fetten und Wachsen in festem Zustand kann wie die von Pechen usw. nach S. 292 vorgenommen werden, sonst erfolgt sie nach der Methode der Volummessung oder nach der sogenannten Schwimmethode.

Volummessung (Rakusin, Chem. Ztg. 29, 122; 1905).

Ein leichter, graduierter Zylinder mit eingeschlifffem Stopfen, Fig. 1, wird mit 60 bis 70 proz. Alkohol aus einer Pipette vorsichtig und nur zum Teil gefüllt, gewogen und das Volumen abgelesen. Hierauf läßt man etwa 1 bis 2 g des in bohngroße Stücke geschnittenen Waxes oder Fettes vorsichtig in den Alkohol gleiten, verschließt das Gefäß, liest das Volumen ab und wägt wieder. Die Differenz der beiden Wägungen (Substanzgewicht) geteilt durch die Differenz der Volumina (Substanzvolumen) ist das spezifische Gewicht der Substanz. Die Bestimmung gibt besonders bei Wachsen annähernd genügende Resultate.

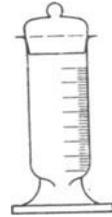


Fig. 1.

Alkoholschwimmethode (Offizielle Methode zur Untersuchung von Wachs, Deutsches Arzneibuch, V. Ausg., S. 102). Man schmilzt die Probe bei möglichst niedriger Temperatur und läßt Tropfen von einem Glasstab aus geringer Höhe in Alkohol fallen. Die so erhaltenen ganz runden Perlen werden 24 Stunden auf Fließpapier an der Luft liegen gelassen. Dann bringt man einige Perlen der Reihe nach in vorbereitete Mischungen von Wasser und Alkohol (spez. Gewicht 0,960 und höher), die so lange gestanden haben, daß sie frei von Luftbläschen sind, beobachtet in welcher Mischung die Perlen verhältnismäßig am leichtesten schweben und setzt derselben allmählich soviel Wasser oder verdünnten Alkohol zu, daß luftfreie Perlen (andere sind auszuschleiden) vollkommen frei schweben. Dann ist das spez. Gewicht der Flüssigkeit gleich dem der untersuchten Substanz; man bestimmt das erstere pyknometrisch. — Die Methode ist nicht genau, sie genügt aber für Bestimmungen, bei denen nur festzustellen ist, ob das spez. Gewicht des Untersuchungsmaterials innerhalb bestimmter Grenzen liegt, wie z. B. das von weißem Wachs zwischen 0,968 und 0,973. Man kann auch weiche oder flüssige Fette, soweit sie in verdünntem Alkohol vollkommen unlöslich sind, nach der Schwimmethode untersuchen, dies ist aber nicht zu empfehlen.

Die Dichte eines reinen Fettes ist zwar innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen konstant, aber doch wenig charakteristisch. Im allgemeinen läßt sich aussagen: Die spez. Gewichte sind um so höher, je größer der Gehalt an Glyceriden der niedrigen Säuren, Oxysäuren, ungesättigter Säuren, und je stärker ungesättigt die Säuren sind. Nachdem so viele Faktoren in Betracht kommen, deren Wirkungen sich mehr oder weniger kompensieren können, sind zufällige Übereinstimmungen der Dichten von Fetten ganz verschiedener Zusammensetzung möglich. Man kann deshalb aus der Dichte eines Fettes allein nicht auf seine Reinheit und nur in Ausnahmefällen auf seine Art schließen. — Was die einzelnen Gruppen natürlicher Fette anbelangt, so lassen sich bei den pflanzlichen eher Grenzwerte erkennen, als bei den tierischen Fetten. Die Grenzwerte sind ungefähr:

	Spez. Gewicht bei 15
Nichttrocknende Pflanzenöle . . . . .	0,913 bis 0,925
Halbtrocknende Pflanzenöle . . . . .	0,921 „ 0,936
Trocknende Pflanzenöle . . . . .	0,923 „ 0,943
Rizinusöl, Traubenkern-, Crotonöl . . . . .	0,955 „ 0,974
Pflanzentalge . . . . .	0,915 „ 0,975
Tierische Fette . . . . .	0,915 „ 0,964
Trane . . . . .	0,915 „ 0,938

Die spez. Gewichte der Alkohole, speziell auch der Wachsalkohole sind niedriger als die der Säuren von gleicher Kohlenstoffzahl. Ebenso sind die spez. Gewichte der flüssigen Wachse niedriger als die der flüssigen Fette, bei 15° etwa 0,876 bis 0,884. Die spez. Gewichte der festen Wachse sind dagegen wesentlich höher und erreichen bei einigen Pflanzenwachsen das des Wassers.

### Schmelzpunkt.

Die natürlichen Fette und Wachse schmelzen unscharf, weil sie Gemische von Verbindungen sind, deren Schmelzpunkte oft ziemlich weit auseinanderliegen, so daß sich die Zustandsänderung vom Erweichen bis zum Klarwerden über ein mehr oder minder großes Temperaturintervall erstrecken kann. Infolgedessen bezwecken verschiedene Methoden auch nicht die Bestimmung des wahren Schmelzpunktes, d. i. des Temperaturgrades, bei dem die Substanz in den vollständig durchsichtigen, tropfbarflüssigen Zustand übergeht, sondern der Temperatur, bei der das Fett sintert oder tropft. Da die auf verschiedene Weise bestimmten Schmelzpunkte zum Teil erheblich voneinander abweichen, ist mit dem Schmelzpunkt eines Fettes immer die Methode, nach welcher er bestimmt wurde, anzugeben.

**Methode von Pohl.** Sie ergibt fehlerhafte, besonders bei härteren Fetten viel zu niedrige Werte, wird aber noch vielfach zur Orientierung in der Betriebskontrolle verwendet, mitunter auch noch bei Abschlüssen vorgeschrieben. Zur Ausführung taucht man die angewärmte Kugel eines Thermometers einen Augenblick in das wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzte Fett, so daß sie nach dem Herausziehen von einer sehr

dünnen Fettschicht überzogen ist; nach längerem Liegenlassen befestigt man das Thermometer in einem weiten, langen reagensglasförmigen Rohr so, daß die Kugel etwa 1 bis  $1\frac{1}{2}$  cm vom Boden entfernt ist, erwärmt etwa 3 cm über einer geheizten Asbest- oder Metallplatte bis sich ein klarer Tropfen bildet (nicht fällt) und liest ab.

**Bestimmung im Capillarröhrchen.** Man verfährt in der bekannten, bei organischen Verbindungen üblichen Weise oder, besser, nach der konventionellen Ausführungsform (Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. 1910 u. 1917, XXXI, s. a. Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich I, 83). Das geschmolzene, filtrierte Fett wird in eine an beiden Enden offene,  $\frac{1}{2}$  bis 1 mm weite Capillare von U-Form so eingezogen, daß es in beiden Schenkeln gleich — etwa 5 bis 10 mm — hoch steht. Nach 2stündigem Liegen auf Eis oder 24 Stunden bei  $10^{\circ}$  wird die Capillare an einem Thermometer befestigt und in einem etwa 3 cm weiten mit Glycerinlösung (4 : 1) beschickten Reagensglase unter ständigem Rühren sehr langsam erwärmt. Als Schmelzpunkt gilt die Temperatur, bei der die Fettsäule vollständig klar und durchsichtig wird.

Ein wenig abweichend ist die für Speisefette vorgeschlagene Vorschrift zur Bestimmung nach Polenske (Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel): lichte Weite der Capillare 1,4 bis 1,5 mm, 24stündiges Liegenlassen auf Eis, Mitverwendung einer zweiten, gleichgeformten Capillare, die mit hellem, klarem Öl beschickt ist und zum Vergleich dient. Man läßt die Temperatur anfangs um etwa  $2^{\circ}$  in der Minute, bei Annäherung an die Schmelztemperatur nur um  $\frac{3}{4}^{\circ}$  ansteigen.

Die anderen Ausführungsformen der Bestimmung im Capillarröhrchen, sowie verschiedene andere, speziell für Fette vorgeschlagene Verfahren wie z. B. Schmelzen eines Fettscheibchens in einer Platin-Öse unter Wasser, Schmelzen der Fettpartikelchen auf Wasser in einem Aluminiumschälchen, auf Quecksilber, usw. sind weniger geeignet. Der Schmelzpunkt ist nur bei sogenannten Winterölen, Schokoladefetten u. dgl. wichtig. Von viel größerer Bedeutung für technische Fette und Fettprodukte, besonders Fettsäuren, ist der Erstarrungspunkt.

### Erstarrungspunkt.

Der Temperaturpunkt, bei dem das allmähliche Erstarren eines sich abkühlenden Fettes, Waxes oder Fettsäurengemisches beginnt, ist wegen der oft eintretenden Unterkühlung nicht konstant, andererseits läßt sich der Endpunkt des Erstarrens kaum erkennen. Charakteristisch und konstant ist dagegen der Temperaturgrad, bei welchem sich die erstarrende Substanz infolge des Freiwerdens der latenten Schmelzwärme entweder eine Zeit lang nicht weiter abkühlt, sondern ihre Temperatur beibehält, oder bis zu welchem sie sich — im Falle weiterer Abkühlung (also Unterkühlung) — wieder von selbst erwärmt. Nach Übereinkommen definiert man daher als Erstarrungspunkt den Temperaturgrad, den erstarrende Fette oder Fettsäuren bei Wärmefortführung von außen eine Zeit lang unverändert beibehalten, bezw. die Höchst-

temperatur, welche das wieder ansteigende Thermometer anzeigt. (Ausgenommen ist der „Erstarrungspunkt nach Polenske“, bei welchem auf einen bestimmten Grad der Trübung abgestellt wird.)

Die Erstarrungspunkte und die Schmelzpunkte rasch abgekühlter Fette liegen mehr oder weniger weit auseinander. Je langsamer die Temperaturänderungen sind, um so näher rücken sie. Die Erstarrungspunkte sind im allgemeinen viel zuverlässiger als die Schmelzpunkte.

Manche Fette, wie Rinder- und Hammeltalg, zeigen allerdings keinen scharfen Erstarrungspunkt; die Temperatur bleibt nur ganz kurze Zeit konstant und steigt höchstens vorübergehend, um sofort wieder zu fallen. In der technischen Analyse bestimmt man deshalb fast nie den Erstarrungspunkt des Fettes, sondern den seines Fettsäuregemisches, den „Talgtitel“. Dadurch vermeidet man auch folgende Fehlerquelle: Die Fette enthalten oft freie Säuren, die den Erstarrungspunkt beeinflussen, so daß verschiedene Proben der gleichen Fettart ziemlich verschiedene Erstarrungspunkte aufweisen können.

Die verschiedenen Ausführungsformen unterscheiden sich fast nur durch Form und Größe der Apparate.

Bestimmung nach Wolfbauer (Mitt. techn. Gew.-Museum Wien 1894, 57). (Fig. 2.)

In ein Pulverglas oder starkes Becherglas, auf dessen Boden zweckmäßig eine Watteschicht gelegt wird, setzt man mittelst Kork oder Korkscheibe ein Reagensglas von  $3\frac{1}{2}$  cm Weite und 15 cm Länge, in dieses mittelst Kork das Thermometer. Man

verwende in Fünftel- oder Zehntelgrade geteilte, abgekürzte Thermometer, deren Skala nur einen Bereich von 20 bis 30 Graden umfaßt. Das Reagensglas wird bis 1 bis 2 cm vom Rande mit der filtrierten, sorgfältig getrockneten Substanz<sup>1)</sup>, deren Temperatur 15 bis 20° über dem erwarteten Erstarrungspunkt liegen soll, gefüllt. Man setzt nun das Thermometer so ein, daß sein Gefäß etwa in der Mitte des Luftbades

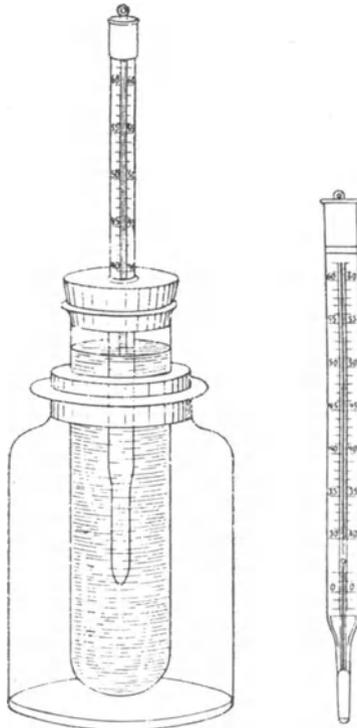


Fig. 2. Bestimmung des Erstarrungspunkts nach Wolfbauer.

<sup>1)</sup> Für zu untersuchende Fettsäuren wurde von Wolfbauer, Dalican und anderen die Art der Abscheidung auf das Genaueste vorgeschrieben. Es ist aber nur darauf zu achten, daß das Fett erstens vollständig verseift, zweitens der bei der Verseifung angewendete Alkohol vor dem Zerlegen der Seife restlos verjagt und drittens die abgeschiedene Fettsäure richtig getrocknet wird.

ist und rührt solange um, bis die Substanz undurchsichtig geworden ist und das Thermometer nicht mehr fällt. Man beobachtet nun, ohne weiter zu rühren, das meistens sofort einsetzende Ansteigen der Temperatur und liest den höchsten, gewöhnlich mehrere Minuten anhaltenden Thermometerstand als Erstarrungspunkt ab. Erreichbare Genauigkeit:  $0,05^\circ$ . Erlaubte Differenz bei Parallelbestimmungen:  $0,2^\circ$ .

Das sogenannte modifizierte Dalican-Verfahren (in Amerika offizielle Methode) unterscheidet sich vom Wolfbauerschen im wesentlichen nur durch die Abmessungen des Apparates. Das verwendete Reagensglas ist  $2\frac{1}{2}$  cm weit und 10 cm lang, das Pulverglas 7 cm weit und 15 cm hoch, das Thermometer 36 cm lang (Gefäß 3 cm lang, 6 mm dick), von  $10$  bis  $60^\circ$  in Zehntelgrade geteilt und mit Hilfsreservoirien über  $0^\circ$  und über  $60^\circ$  versehen. Die Resultate sind bei Fettsäuren (im Vergleich zu den zuverlässigen Wolfbauer-Werten) etwa um  $1^\circ$  zu niedrig, wovon ca.  $0,2^\circ$  auf die andere Rohrweite, die restliche Differenz auf die vorgeschriebene, ganz ungenügende Trocknung (20 Minuten bei  $100^\circ$ ) zurückzuführen sind.

Die Bestimmung nach Shukoff (Chem. Rev. 6, 11; 1899) ist wegen der Handlichkeit des Gefäßes und der Anwendung kleinerer Substanzmengen sehr zu empfehlen. Das sogenannte Shukoff-Kölbchen, Fig. 3, ist eine Art Flasche mit Weinholdschem (fälschlich: Dewarschem) Vakuummantel, die man sich in beliebiger Größe — meistens für 10 bis 50 ccm Inhalt — herstellen läßt.

Man füllt das Gefäß fast vollständig an, befestigt das Thermometer so, daß die Kugel in die Mitte des Gefäßes kommt und läßt auf etwa  $5^\circ$  über den erwarteten Erstarrungspunkt abkühlen. Nun faßt man das Gefäß in der Weise, daß es auf dem Daumen sitzt, während Mittel- und Zeigefinger auf den Kork drücken, schüttelt bis zur deutlichen Trübung des Fettes, stellt das Gefäß ab und beobachtet das Ansteigen der Temperatur wie oben. Die Resultate stimmen mit den nach Wolfbauer erhaltenen vollkommen überein.

Bestimmung nach Finkener (Mitt. Techn. Vers. Anst., Berlin, 7, 24; 1889; Chem. Ztg. 20, 132; 1896).

Der Apparat, Fig. 4, besteht aus einem Kolben von 49 bis 51 mm Kugeldurchmesser mit unten 25 mm, oben 12 mm weitem Hals, in den ein bis  $75^\circ$  in Fünftelgrade geteiltes Thermometer (Rohr 5 mm, Kugel 9 mm Durchmesser) eingeschliffen ist. Man füllt den Kolben bis zur Marke mit dem geschmolzenen Fett, setzt ihn auf eine Korkscheibe in den Holzkasten, klappt den Deckel zu und notiert, sobald die Temperatur auf  $50^\circ$  gefallen ist, alle zwei Minuten den Thermometerstand.

Diese Bestimmung ist langwieriger als die anderen und gibt ein klein wenig niedrigere Werte als die nach Wolfbauer und nach

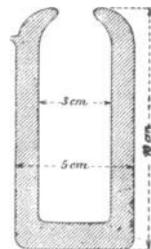


Fig. 3.  
Shukoff-  
Kölbchen.

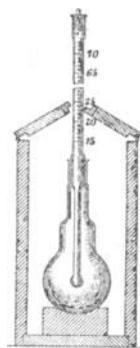


Fig. 4.  
Schmelzpunkts-  
bestimmungs-  
apparat nach  
Finkener.

Shukoff, sie ist aber für die zollamtliche Bestimmung zur Unterscheidung von Schmalz, Talg und Kerzenfetten vorgeschrieben. (Fette mit Erstarrungspunkten unter  $30^{\circ}$  gelten als Schmalze,  $30^{\circ}$  bis  $45^{\circ}$  als Talge, über  $45^{\circ}$  als Kerzenstoffe, ausgenommen Preßtalg, der auch mit einem Erstarrungspunkt von  $50^{\circ}$ , wenn er nicht mehr als 50% freie Fettsäure enthält, als Talg verzollt wird.)

Die Bestimmung nach Polenske (Entwürfe usw., Berlin, 1912, 30) dient nur zur Prüfung von Speisefetten.

Der Stockpunkt wird fast ausschließlich bei der Schmieröluntersuchung bestimmt, siehe Bd. III, S. 474, ebenso der Flammpunkt, S. 480 und der Brennpunkt, S. 485.

### Lichtbrechungsvermögen.

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens ist ein sehr wichtiges Hilfsmittel für die Identifizierung und die Reinheitsprüfung vieler Fette, sowie für die Gehaltsbestimmung von Glycerinlösungen. Allerdings kann man auf Grund der refraktometrischen Beobachtung allein die Identität oder die Reinheit eines Fettes nicht feststellen. Am besten sind die Zeißschen Apparate: Das Refraktometer von Abbe und das Butterrefraktometer. Beide Apparate beruhen auf der Beobachtung der Totalreflexion, welche die zu untersuchende Flüssigkeit in sehr dünner Schicht zwischen Prismen aus Flintglas bei streifendem Lichteintritt aufweist.

**1. Refraktometer von Abbe.** Dieser Apparat gestattet die direkte Ablesung der Brechungsindices, er hat den größten Meßbereich und ist im allgemeinen jedem anderen vorzuziehen. Fig. 5 zeigt das Abbesche Refraktometer mit heizbaren Prismen.

Die Prismen befinden sich in doppelwandigen Metallgehäusen A und B, durch welche mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung Wasser von bestimmter Temperatur bei D ein- und bei E abgeleitet wird. (Sehr praktisch ist die von Wollny angegebene Vorrichtung, deren Handhabung aus der jedem Apparat beigelegten Beschreibung zu ersehen ist.) Beim Aufeinanderliegen der Gehäuse, die dann durch den Verschuß v zusammengehalten werden, sind die Prismenflächen einander auf etwa 0,05 mm genähert, wodurch die Dicke der zwischen die Prismen gebrachten Flüssigkeitsschicht automatisch geregelt wird. Das so gebildete Doppelprisma ist mit der Alhidade J verbunden und mit ihr um eine horizontale Achse drehbar. Ebenso der das Beobachtungsfernrohr tragende Sektor S, auf dem die Teilung nach Brechungsexponenten angebracht ist. a ist einer der Anschlagstifte des Sektors, b einer der Alhidade. Zwischen dem Objektiv des Fernrohrs und dem Doppelprisma ist ein Kompensationssystem T aus zwei Amicischen Prismen zur Achromatisierung der Grenzlinie der Totalreflexion angebracht; es kann durch M gedreht und die Drehung an der geteilten Trommel abgelesen werden. — An der Sektorteilung wird der Brechungsindex im Bereiche von 1,30 bis 1,70 direkt bis auf die 3. Dezimale abgelesen, durch Schätzung der Intervalle mit Hilfe der Lupe L noch auf zwei Einheiten in der 4. Dezimale genau bestimmt. Aus der Ablesung an

der Trommel T wird, wie unten angegeben, die Dispersion berechnet. Die Eichung des Refraktometers erfolgt mit Hilfe eines dem Apparate beigegebenen Normalplättchens oder mit Wasser. Dieses muß bei  $18^\circ$  im Mittel zweier Bestimmungen  $n_D = 1,3330$  zeigen.

Ausführung. Man öffnet das Doppelprisma, reinigt beide Flächen sehr vorsichtig mit Hilfe eines in Äther oder dgl. getauchten Wattebausches (was auch nach der Benützung des Apparates geschehen muß), bringt nach entsprechender Neigung des Refraktometers auf die Fläche

von A ein bis zwei Tropfen der Substanz und schließt wieder. Dann wird der Apparat wieder aufgerichtet und justiert (vgl. Abbildung), ebenso der Spiegel. Man stellt sorgfältig auf die gewollte Beobachtungstemperatur ein, gewöhnlich  $20^\circ$  oder  $25^\circ$ , bei festen Fetten  $40^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ . Auch bei der Untersuchung flüssiger Fette empfiehlt sich, nicht bei der zufälligen Tagestemperatur zu beobachten — besonders wenn diese nicht nahe bei  $20^\circ$  liegt — sondern auf eine bestimmte Temperatur einzustellen. Das Fernrohr wird nun auf das Fadekreuz eingestellt und die Alhidade langsam aufwärts bewegt, bis die untere Hälfte des Gesichtsfeldes dunkel ist. Im Tageslicht und im Lampenlicht sieht man

zuerst keine scharfe Grenzlinie, sondern einen farbigen Streifen. Durch Drehung des Kompensationssystems mittelst M erhält man eine scharfe, farblose Grenzlinie, die man auf den Schnittpunkt des Farbenkreuzes einstellt. Man liest nun am Sektor den Brechungsindex, darauf das Thermometer ab, dreht jetzt die Trommel um  $180^\circ$  wiederholt die Einstellung und Ablesung und nimmt das Mittel.

Die Ablesung am Sektor ergibt direkt den Brechungsexponenten für die D-Linie bei der Beobachtungstemperatur  $n_D^{20}$ ,  $n_D^{40}$  usw. — Die genaue Temperaturbestimmung ist wesentlich. Der Brechungsindex von Fettsäuren, Fetten und Paraffinen nimmt für  $1^\circ$  Temperatur-

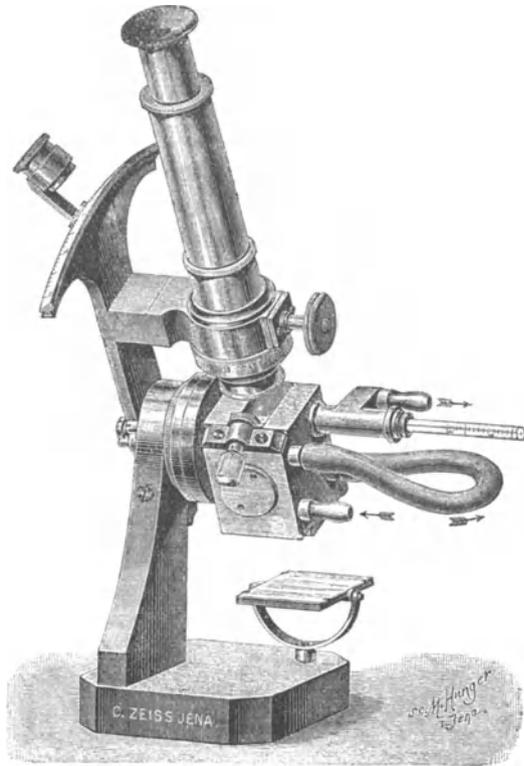


Fig. 5. Refraktometer nach A b b e.

steigerung durchschnittlich um 0,0004 ab. Für neutrale Öle beträgt die Temperaturkorrektur zwischen 15° und 70° für 1° : 0,000364, für Kokos- und Palmfett 0,00037.

Aus der Ablesung am Kompensator ergibt sich die mittlere Dispersion: Man sucht in der dem Apparat beigegebenen Dispersionstafel den zugehörigen Dispersionsfaktor  $\zeta$  und die Konstanten A und B. Die Dispersion ist dann:  $n_F - n_C = A + B\zeta$ . Ist die abgelesene Zahl größer als 30, so ist  $\zeta$  mit negativem Vorzeichen einzusetzen.

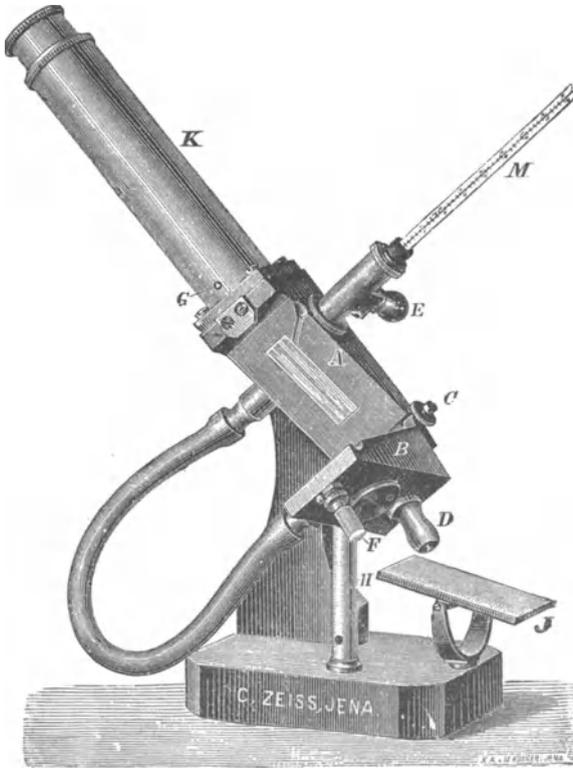


Fig. 6. Butterrefraktometer von Zeiß.

**2. Butterrefraktometer von Zeiß.** Der Apparat unterscheidet sich vom Abbeschen Refraktometer in erster Linie dadurch, daß die Achromasie der Grenzlinie der Totalreflexion nicht durch ein Kompensationssystem erreicht wird, sondern durch die Prismen selbst, die so konstruiert sind, daß die bei der totalen Reflexion zwischen Glas und Butterfett auftretende Dispersion durch die Dispersion an der Austrittsfläche des Doppelprismas gerade kompensiert wird. Die Grenzlinie erscheint also, wenn die untersuchte Substanz reines Butterfett ist, farblos, sonst mehr oder weniger blau oder rot gefärbt.

Man kann aber auch in solchen Fällen die Lage der Grenzlinie mit Sicherheit bestimmen und die untersuchten Fette — soweit es der Meßbereich gestattet — sowohl nach der Lage als auch nach dem Aussehen der Grenzlinie unterscheiden. Eine zahlenmäßige Bestimmung der Dispersion ist nicht möglich. Die Ablesung erfolgt nicht auf einem Kreissektor, sondern mit Hilfe einer empirischen 100teiligen Okularskala im Fernrohr.

Fig. 6 zeigt den Apparat. Das Gehäuse A ist mit dem Fernrohr K fest verbunden; es wird mit Drehen um C mittelst B durch Verschuß F vereinigt. Das Heizwasser tritt bei E ein, geht über D zum

Prisma bezw. Gehäuse A und tritt von dort unterhalb U aus. M ist ein Spezialthermometer mit einer besonderen, eigens für die Prüfung von Butter bezw. von Schweineschmalz eingerichteten Einteilung. An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett bezw. Schweineschmalz erfahrungsgemäß bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refraktometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers von oben nach unten zu.

Zur Prüfung auf richtige Einstellung der Refraktometerskala bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normalflüssigkeit. Man schraubt das zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, läßt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fließen, bestimmt die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig eingestellt ist, muß die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile
25° C	71,2	16° C	76,7
24° „	71,8	15° „	77,3
23° „	72,4	14° „	77,9
22° „	73,0	13° „	78,6
21° „	73,6	12° „	79,2
20° „	74,3	11° „	79,8
19° „	74,9	10° „	80,4
18° „	75,5	9° „	81,0
17° „	76,1	8° „	81,6

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Skala bei der seitlichen kleinen Öffnung mit Hilfe des dem Instrumente beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen.

Zur Ausführung einer Bestimmung verfährt man im großen und ganzen wie beim Abbeschen Refraktometer, achtet besonders auf vollständige Ausfüllung des Raumes zwischen den Prismen, stellt die Grenzlinie möglichst scharf ein und liest an der Skala und am Thermometer ab.

Bei der Prüfung von Butterfett und anderen Speisefetten werden gewöhnlich die abgelesenen Skalenteile (Abkürzung: Sk.-T.) direkt angegeben; sonst entnimmt man der untenstehenden Tabelle (aus Holde, Untersuchung usw., Berlin 1918, 89) den entsprechenden Brechungs-exponenten  $n_D$ . Hat man bei einer anderen Temperatur als 40° beobachtet, so ist die Ablesung zu korrigieren: 1. Bei Verwendung eines gewöhnlichen Thermometers sind für Butterfett für jeden Grad über 40° 0,55 Skalenteile zu addieren, für jeden Grad unter 40° ebensoviel zu subtrahieren; 2. bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Einteilung zieht man die an diesem Thermometer abgelesene Refrakto-

meterzahl ab und gibt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an.

Wenn auch der Apparat vorwiegend für die Reinheitsprüfung von Butterfett bestimmt ist, so kann er doch, soweit es der enge Meßbereich ( $n_D = 1,42 - 1,49$ ) gestattet, zur Untersuchung anderer Fette verwendet werden.

Sk.-T.	$n_D$								
0	1,4220	21	1,4385	42	1,4538	63	1,4679	84	1,4807
1	1,4228	22	1,4392	43	1,4545	64	1,4685	85	1,4812
2	1,4236	23	1,4400	44	1,4552	65	1,4691	86	1,4818
3	1,4244	24	1,4408	45	1,4559	66	1,4698	87	1,4824
4	1,4252	25	1,4415	46	1,4566	67	1,4704	88	1,4829
5	1,4260	26	1,4423	47	1,4573	68	1,4710	89	1,4835
6	1,4268	27	1,4430	48	1,4580	69	1,4717	90	1,4840
7	1,4276	28	1,4438	49	1,4587	70	1,4723	91	1,4846
8	1,4284	29	1,4445	50	1,4593	71	1,4729	92	1,4851
9	1,4292	30	1,4452	51	1,4600	72	1,4736	93	1,4857
10	1,4300	31	1,4460	52	1,4607	73	1,4742	94	1,4862
11	1,4308	32	1,4467	53	1,4613	74	1,4748	95	1,4868
12	1,4316	33	1,4474	54	1,4620	75	1,4754	96	1,4873
13	1,4324	34	1,4481	55	1,4626	76	1,4760	97	1,4879
14	1,4331	35	1,4488	56	1,4633	77	1,4766	98	1,4884
15	1,4339	36	1,4495	57	1,4640	78	1,4772	99	1,4890
16	1,4347	37	1,4502	58	1,4646	79	1,4778	100	1,4895
17	1,4354	38	1,4510	59	1,4653	80	1,4783	101	1,4901
18	1,4362	39	1,4517	60	1,4659	81	1,4789	102	1,4906
19	1,4370	40	1,4524	61	1,4666	82	1,4795	103	1,4912
20	1,4377	41	1,4531	62	1,4672	83	1,4801	104	1,4917

Das in Deutschland kaum je verwendete, aber in anderen Ländern viel benützte Oleorefraktometer von Amagat und Jean (Beschreibung des Apparates und Umrechnung der Ablesungen s. Utz, Farbenztg. 22, 672) bietet nur den Vorteil, zwei Öle bzw. die Untersuchungsprobe und eine Vergleichssubstanz nebeneinander prüfen zu können, dagegen hat es mehrere schwerer wiegende Nachteile.

Höher schmelzende Fette und Wachse kann man in geschmolzenem Zustand wie oben untersuchen, oder auch, zur Vermeidung allzu hoher Temperaturen, in ätherischen Ölen, insbesondere Pfefferminzöl lösen und den Brechungsindex der Substanz aus dem der Mischung berechnen.

**Auswertung.** Das Lichtbrechungsvermögen ist eine Funktion des Molekulargewichtes; die Brechungsindices der Fettsäuren und ihrer Derivate nehmen mit steigender Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zu. Von den in Betracht kommenden reaktiven Atomgruppen üben besonders die Doppelbindung, dann die Hydroxylgruppe einen großen Einfluß aus; sie erhöhen die Brechungsindices. Die Brechungsindices der Glyceride sind höher als die der entsprechenden freien Säuren (umgekehrt sind die spezifischen Brechungsvermögen niedriger).

Die gleichen Gesetzmäßigkeiten lassen sich, wenn auch wegen häufiger Kompensation bzw. Überkompensation entgegengesetzter

Einflüsse weniger deutlich, bei den Fetten und Fettsäuregemischen erkennen. Fette mit viel flüchtigen Fettsäuren z. B. Kokosöl, Butterfett, zeigen die niedrigsten —, Fette mit sehr hochmolekularen Säuren, stärker ungesättigten Säuren und Oxysäuren, z. B. Rüböl, Leinöl, Rizinusöl, die höchsten Werte. Durch einen Gehalt an freien Säuren wird der Brechungsindex eines Fettes erniedrigt, durch Oxydation wird er erhöht. — Das Brechungsvermögen eines Öles ist von dessen Alter abhängig, es nimmt besonders bei stark trocknenden Ölen, auch wenn sie wohlverschlossen aufbewahrt werden, ganz allmählig zu. Selbstverständlich ist auch die Art der Gewinnung des Öles je nach seiner Empfindlichkeit von Einfluß.

**Dispersion.** Bei der Auswertung zum Zwecke der Identifizierung oder Reinheitsprüfung eines Öles ist zu berücksichtigen, daß geschickt gewählte Zusätze fremder Öle, deren Brechungsindices gleich groß sind oder sich gegenseitig ausgleichen, durch die Bestimmung des Brechungsindex nicht nachgewiesen werden können. In manchen Fällen kann die Bestimmung der Dispersion helfen. Im allgemeinen folgen die Dispersionswerte der Fette mit wenigen Ausnahmen den Refraktionswerten, so daß ersteren keine besondere analytische Bedeutung zukommt<sup>1)</sup>, immerhin sind sie bei Kokosfett, Leinöl und insbesondere Holzöl verwendbar — vielleicht auch noch bei anderen Ölen, die auch spezifische Säuren mit besonderer Anordnung der Substituenten enthalten.

Im Zeiß-Pulfrichschen Refraktometer mit H-Rohr von ca. 2 mm Druck und einem Prisma von  $n_D = 1,62197$  bei  $40^\circ$  bestimmt, ist die Dispersion nach Fryer und Westin (Chem. Zentralbl.

$$1919, \text{ II, } 868): \frac{n_D - 1}{N_F - N_c} =$$

bei trocknenden und Seetierölen im allgemeinen . . . . .	= 47,8 bis 51,7
„ nichttrocknenden Ölen im allgemeinen . . . . .	= 49,8 „ 55,4
speziell bei Kokosfett . . . . .	= 59,8
„ „ Leinöl . . . . .	= 45,8
„ „ Holzöl . . . . .	= 26,9

Für  $1^\circ$  Temperaturerhöhung beträgt die Abnahme 0,00002.

Freie Säure erhöht die Dispersion, Oxydation erhöht die Dispersion und Refraktion, Polymerisation vermindert die Dispersion und erhöht die Refraktion, mit Ausnahme von Holzöl, bei dem beide Werte abnehmen. Im Holzöl lassen sich schon 5% fremdes Öl durch deutliche Dispersionsänderung erkennen.

Über die refraktometrische Prüfung von Glycerin s. S. 692.

### Das optische Drehungsvermögen.

Die Bestimmung spielt in der Fettanalyse keine große Rolle, muß aber doch in manchen Fällen herangezogen werden. Sie wird in derselben Weise ausgeführt, wie die irgendwelcher anderer flüssiger oder löslicher Substanzen. Dunkle Fette muß man mit Tierkohle entfärben,

<sup>1)</sup> S. a. Szalagyi, Bioch. Zeitschr. **66**, 149; 1914. Chem. Zentr.-Bl. **1915**, I, 170.

trübe Öle selbstverständlich durch Filtration klären. Flüssige Fette untersucht man am besten unverdünnt im 200 mm-Rohr, weil die Drehungen meistens sehr klein sind.

**Auswertung.** Zeigt das untersuchte Fett eine stärkere — einen Bogengrad übersteigende — Drehung so ist es voraussichtlich entweder an sich optischaktiv, d. h. es enthält optischaktive Triglyceride oder es enthält Beimengungen von optischaktiven Fremdstoffen. Von letzteren kommen insbesondere Harzsäuren und Harzöle in Betracht, die leicht als solche erkannt und abgetrennt werden können (s. S. 673 u. 603). Ist die Drehung nur gering, so ist sie auf die optischaktiven Begleitstoffe zurückzuführen, vor allem — namentlich bei Fisch- und Leberölen — auf die Sterine, bei manchen Pflanzenfetten auf spezifische Begleiter wie beim Sesamöl auf das hochaktive Sesamin, bei Kokosöl auf Methylheptylcarbinol usw. Die Drehungen betragen meistens nur Bruchteile von Saccharimetergraden (bei Fetten von Landtieren praktisch Null), bloß Rüböl und namentlich Sesamöl, sowie manche Trane drehen stärker, noch mehr Wollfett bezw. Lanolin.

Beispiele:

	Drehung in Saccharimetergraden (200 mm-Rohr, 13—15°)	in Bogengraden (200 mm-Rohr)
Leinöl, Nußöl. . . . .	— 0,3	+ 6'
Erdnußöl. . . . .	— 0,4	— 7' bis + 24'
Olivenöl . . . . .	+ 0,6	—
Mandelöl . . . . .	— 0,7	—
Rüböl . . . . .	— 1,6 bis — 2,1	— 5' bis — 10'
Sesamöl . . . . .	+ 3,1 bis + 9,0	+ 1,03° bis + 1,42°
Lebertrane, weiße . . . . .	— 0,2 bis — 0,4	— 4' bis — 8'
Lebertrane, gelbe . . . . .	— 2,8 bis — 3,6	— 1° bis — 1° 16'
Spermacetöl . . . . .	+ 1,4	—
Lanolin . . . . .	—	Schmelze bis 35° + 6,7 in Chlorof. bis 25° + 8,55

Die Zahl der Fette, die infolge der Aktivität ihrer Säuren (bezw. wenigstens einer ihrer Säuren) optischaktiv sind, ist so gering, daß die Identifizierung eines solchen Fettes bezw. der Gruppennachweis auf Grund der Drehungsbestimmung sehr zuverlässig ist. Zur Kontrolle kann man das Drehungsvermögen der aus den Fetten abgeschiedenen Säuren bestimmen:

Rizinusöl. . . . .	$[\alpha]_D = + 6,4^\circ$	Rizinolsäure $[\alpha]_D . . . . = + 6,67^\circ$
Stillingiaöl . . . . .	$= - 6,45^\circ$	
Chaulmoograöl . . . . .	$[\alpha]_D^5 = + 52^\circ$	Chaulmoogra säure. . . . = + 62,1°
Hydnocarpusöl, gepreßt . . . . .	$= + 57,7^\circ$	Hydnocarpussäure. . . . = + 68,1°
„ extrahiert . . . . .	$= + 56,2^\circ$	Homologe Säure $C_{14}H_{24}O_2 = + 56,1^\circ$
Lukraboöl, gepreßt . . . . .	$= + 42,5^\circ$	
„ extrahiert . . . . .	$= + 51^\circ$	
Krebaöl . . . . .	$= + 51,8^\circ$	
Tamanafett . . . . .	$= + 54^\circ$ bis $64,5^\circ$	
Morattifett . . . . .	$[\alpha]_D^{30} = + 74,8^\circ$ bis $79,1^\circ$	
Maratattifett . . . . .	$[\alpha]_D^{30} = + 49^\circ$	
Gorlisamenöl . . . . .	$[\alpha]_D^{17} = + 48,8^\circ$	

Abgesehen von der Prüfung auf die oben angeführten stark aktiven Fette der Chaulmoogragruppe (deren Nachweis besonders wegen der Giftigkeit, die ihre Verwendung in der Speisefettindustrie ausschließt,

wichtig ist), ist die polarimetrische Untersuchung der Fette ohne analytischen Wert; hingegen könnte die Bestimmung der Drehung ihrer unverseifbaren Bestandteile, in denen die optischaktiven Begleitstoffe angereichert sind, oder die der einzelnen Begleitstoffe, mehr als bisher in der Analyse verwendet werden. Die betreffenden Verbindungen zeigen ein beträchtliches Drehungsvermögen.

Cholesterin $[\alpha]_D^{25}$ . . . . .	= - 34,3° bis 35,8° (in Chloroform, Menozzi)
Cholesterin $[\alpha]_D^{20}$ . . . . .	= - 25,6° (in Essigester, Diels u. Linn)
Isocholesterin $[\alpha]_D^{25}$ . . . . .	= + 59,1° (in Chloroform, Moreschi)
Sitosterin $[\alpha]_D^{25}$ . . . . .	= - 23,14° (Matthes und Heintz)
Brassicasterin $[\alpha]_D^{25}$ . . . . .	= - 64° 25' (in Chloroform, Windaus)
Stigmasterin $[\alpha]_D^{25}$ . . . . .	= - 45,01° (in Chloroform)
Sesamin $[\alpha]_D^{25}$ . . . . .	= + 68° 36' (Chlorof., Villavecchia u. Fabris).

### Die Zähigkeit.

(Viscosität.)

Die Bestimmung der Zähigkeit (Viskosität, inneren Reibung) wird in der Fettanalyse vorwiegend zur Wertbestimmung von Ölen, die als Schmiermittel oder Bestandteile von Schmiermitteln dienen, aber auch in steigendem Maße für andere Zwecke verwendet.

Vorprobe. Von zwei gleich dimensionierten Röhrcchen füllt man das eine mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, das andere mit einem Vergleichsmuster bis zur gleichen Höhe, nimmt beide Röhrcchen zwischen Daumen und Zeigefinger, kippt sie und beobachtet das Aufsteigen der Luftblasen in beiden Röhrcchen. Ist die Probe konsistenter als das Vergleichsmuster, so steigt die Luftblase in ihr langsamer, im anderen Falle schneller auf. Zum bequemen Vergleich hat man oft auch mehrere solche Röhrcchen, mit Flüssigkeiten verschiedener Konsistenz beschickt, in einem Rahmen eingespannt, in dem sie gemeinsam und gleichmäßig gekippt werden können. Für die exakte Bestimmung der Zähigkeit von Ölen benützt man ein Auslaufviskosimeter, am besten den Englerschen Apparat — bei kleinen Substanzmengen die Ausführungsform von Ubbelohde mit Zehntelgefäß — oder das Metallviscosimeter von Holde. Über die Ausführung s. S. 461.

Solche Ölpräparate, deren Untersuchung im Auslaufviscosimeter wegen ihrer großen Zähigkeit zu langwierig ist, wie Standöle, Firnisse, prüft man in den Apparaten von Cochius, Valenta und ähnlichen.

Von diesen ist am einfachsten das Viscosimeter von Cochius (Fig. 7), eine Glasröhre von 10 bis 20 mm Weite, an beiden Enden mit eingeschliffenen Stopfen verschließbar, mit 2 Einschnürungen, durch einen Hahn in der Nähe des einen Endes in einen langen (25 bis 50 cm) und einen kurzen Teil geteilt. Zur Prüfung sehr viscoser Lacke kann das Rohr natürlich auch mit einem Heizmantel umgeben werden.

Das Rohr wird mit dem Hahn nach oben gerichtet und bis zu einer Marke im kurzen Teil, welche die Größe der Luftblase bestimmt, ge-

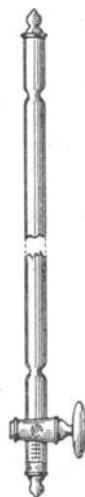


Fig. 7.  
Viscosimeter  
nach  
Cochius.

füllt. Dann dreht man das Rohr um, öffnet den Hahn und läßt die Luftblase aufsteigen; man bestimmt die Zeit, die sie zum Zurücklegen des Weges zwischen den beiden Einschnürungen braucht („Viscosimeterzeit“). Selbstverständlich sind nur Zahlenwerte, die in genau vertikal gestellten Röhren von gleicher Weite bestimmt wurden, vergleichbar.

Speziell für Firnisuntersuchungen dient der Kugelfallapparat von Valenta (Chem. Ztg. 30, 583; 1906; Bezugsquelle Firma J. Rohrbecks Nachfolger, Wien I).

Der Apparat, Fig. 8, besteht aus dem 63 cm langen und etwa 13 mm weiten Glasrohr F, das unten durch einen Glashahn G mit 10 bis 11 mm weiter Bohrung abgeschlossen ist. Das Rohr kann mittelst der federnden Messinghülse H, die zwei Stahlschneiden S trägt, in zwei bewegliche Ringe A genau lotrecht eingehängt werden. Neben das Rohr hängt man ein Thermometer t. Man prüft z. B. bei 20°, doch kann man das Rohr A auch mit einem Glasmantel umgeben und mit heißem Wasser oder Dampf auf höhere Temperatur bringen.

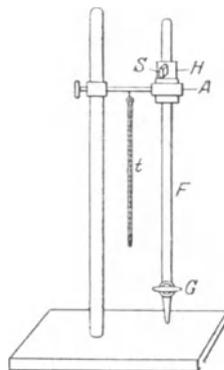


Fig. 8. Viscosimeter nach Valenta.

Das Rohr wird blasenfrei mit der Substanz gefüllt und ein Metronom auf 120 Schläge in der Minute eingestellt. Dann wird eine Silberkugel von 9 mm Durchmesser in das Rohr fallen gelassen und die Fallzeit gemessen. — Die Fallzeit in Sekunden ist direkt das Maß der Zähflüssigkeit. Als Bezugseinheit dient die Fallzeit in Wasser oder — bei künstlich verdickten Ölen — die in Rizinusöl.

Beispiele:	Wasser . . . . .	1
	Rizinusöl . . . . .	33
	Lithographenfirnis, dünn . . . . .	70
	„ mittel . . . . .	340
	„ streng . . . . .	2000
	Blattgoldfirnis . . . . .	2600

Auf dem Prinzip des Kugelfalls beruht auch der Apparat von Stange (Chem. Ztg. 30, 643; 1906) dieser gibt genauere Resultate — Kontrollbestimmungen weichen voneinander um weniger als 1% ab — er ist aber sehr kompliziert und nur für Massenbestimmungen geschaffen. Für solche wird er in der Reichsdruckerei verwendet.

Auswertung. Die Zähigkeiten der meisten natürlichen Fette, mit Ausnahme jener der Ricinusölgruppe, schwanken innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen. Die gesetzmäßigen Beziehungen zur Zusammensetzung der Öle sind noch nicht genügend klargelegt, immerhin ergibt sich, daß die Zähigkeit im allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäuren wächst und mit wachsender Jodzahl sinkt. Beide Einflüsse können sich natürlich auch kompensieren, so daß z. B. die Zähigkeiten von Rüböl und von Olivenöl fast gleich sind. (Normann, Chem. Umschau 27, 216; 1920; s. a. Dunstan, Chem. Zentralbl. 1915, II, 317 u. a. m.).

Zum Beispiel zeigen nach Normann bei 50°:

Leinöl . . . . .	2,9	Englergrade
Kokosfett . . . . .	3,1	„
Butterfett . . . . .	3,4	„
Olivenöl . . . . .	4,0	„
Rüböl . . . . .	4,0	„

Am sichersten erkannt und am wesentlichsten ist der Einfluß alkoholischer Hydroxylgruppen, also der Gehalt der Öle an Oxyssäuren, sowie der Einfluß der Polymerisation und Kondensation auf die Zähigkeit. So ist die Zähigkeit des Ricinusöles ein Vielfaches von der aller anderen natürlichen Öle, ebenso sind die geblasenen Öle und die gekochten Öle (Standöle) ausnehmend zähflüssig. Während z. B. Rüböl bei 50° etwa  $E = 5$  zeigt, können geblasene Rüböle bei 50° noch  $E = 30$  und darüber aufweisen. — Durch bloßes Erhitzen, wobei keine chemische Veränderung eintritt, werden Öle wieder derart beeinflußt, daß sie nach dem Abkühlen weniger zähe sind. Umgekehrt werden sie durch vorangehendes starkes Kühlen zäher. Das ist bei der Auswertung der Bestimmungen — namentlich von Ölen unbekannter Herkunft — zu berücksichtigen.

Die Alkylester der Fettsäuren sind sehr dünnflüssig, ihre Zähigkeiten betragen nur Bruchteile jener der entsprechenden Fettsäuren. Z. B. zeigt Ölsäureäthylester bei 20° unter 2, Erucasäureäthylester wenig über 2, Ricinussäureäthylester wenig über 4, — Methyl ester über 5 Englergrade.

### Löslichkeit.

Die Fette und Wachse lösen sich fast ohne Ausnahme in jedem Verhältnis in den üblichen Lösungsmitteln: Äther, Schwefelkohlenstoff, aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen, in anderen organischen Verbindungen wie Anilin, ferner in konzentrierter Schwefelsäure. Ausnahmen sind einerseits Fette mit Glyceriden von Oxyssäuren wie namentlich Ricinusöl: Sie nehmen Petroläther u. dgl. auf und bilden konzentrierte Lösungen von Öl in Petroläther bezw. von Petroläther in Öl, die aber bei Zusatz weiterer Mengen Lösungsmittel nicht verdünnt, sondern entmischt werden; andererseits sind auch sehr hochschmelzende Fette, ferner Mono- und Diglyceride, in Petroläther nur bei höherer Temperatur in geringem Maße löslich.

Für die analytische Unterscheidung einzelner Fette oder einzelner Gruppen von Fetten voneinander kommen selbstverständlich nur Lösungsmittel in Betracht, die ein beschränktes, für die einzelnen Fette bezw. Fettgruppen verschiedenes Lösungsvermögen zeigen. Von diesen sind der Äthylalkohol und der Eisessig am wichtigsten. Die praktische Prüfung der Löslichkeit kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen. Man bestimmt wie üblich welche Menge Substanz ein bestimmtes Volumen des Lösungsmittels bei einer bestimmten Temperatur (gewöhnlich Tagetemperatur) aufzunehmen vermag, oder aber, man bestimmt die kritische Lösungstemperatur, d. i. die, bei der sich das Fett oder Wachs unter gegebenen Bedingungen eben noch vollständig löst, mit dem Lösungsmittel mischt bezw. bei welcher sich die abkühlende Lösung entmischt.

**1. Bestimmung der Löslichkeit.** In kaltem Alkohol ist nur das Ricinusöl vollständig löslich. Die übrigen Fette lösen sich in neutralem Zustande in der Kälte schwer oder überhaupt nicht, es werden bloß einzelne Anteile gelöst. Die Löslichkeit ist um so größer, je höher der Gehalt an Glyceriden der niedrigmolekularen Fettsäuren (Kokosfettgruppe, Butterfett, Meerschweintran) und der ungesättigten Säuren. Öle mit Glyceriden mehrfach-ungesättigter Säuren lösen sich aber nicht leichter als andere Öle. Die Säuren eines Fettes sind leichter löslich als das Neutralfett. Die flüssigen Säuren lösen sich unbeschränkt, bei den festen Säuren nimmt die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht ab. Freie Säuren, namentlich ungesättigte, erhöhen daher die Löslichkeit beträchtlich. Im allgemeinen ist jedes Fett mit etwa 50% freie Säuren in kaltem Alkohol vollständig löslich. (Z. B. die meisten Olivenkernöle, denen ein hoher Spaltungsgrad eigentümlich ist.) Bei der teilweisen Lösung findet eine teilweise Entmischung des Fettes statt, aber keine glatte Fraktionierung, weil die alkoholische Lösung natürlich alkoholunlösliche Fettbestandteile zu lösen vermag. — Die Bestimmungen sind unzuverlässig, die roher Fette wegen der Gegenwart von mehr oder weniger freier Säure, die neutraler Fette wegen der Entmischung beim Entsäuern. Ferner stimmen die Löslichkeiten frischer und alter Fette gleicher Art oft — auch bei gleichem Säuregehalt bzw. bei Neutralität beider Proben — wenig überein, während andererseits manche Öle verschiedenster Art fast die gleiche Löslichkeit zeigen.

Nach der Löslichkeit in Eisessig lassen sich die Fette soweit unterscheiden, als nur Ricinusöl bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen löslich ist und nur die Cruciferenöle (Rübölgruppe) auch in siedendem Eisessig unvollständig löslich sind. Die übrigen lösen sich je nach der Temperatur zum Teil oder völlig. (Valenta, Dinglers Polyt. Journ. 252, 297; 1884.)

**2. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur.** Nach dem ursprünglichen Verfahren von Valenta (a. a. O.) erwärmt man gleiche Raumteile Fett und Eisessig ( $d_{15} = 1,0562$ ) unter Schütteln bis zur Auflösung, führt ein Thermometer ein, läßt abkühlen und beobachtet, bei welchem Temperaturgrad eine Trübung der Lösung auftritt. Die erhaltenen Werte sind, hauptsächlich wegen des verschiedenen Gehaltes der Fette gleicher Art an freien Fettsäuren, ziemlich schwankend. Brauchbarer scheint die Untersuchung der Fettsäuren an Stelle der Neutralfette, wobei man mehr und verdünntere Essigsäure z. B. 2 Gewichtsteile auf 1 Teil Fett verwendet (Bach, Chem. Ztg. 7, 356; 1883; Paulmyer, Seifensiederztg. 33, 286; 1906).

Kritische Lösungstemperatur von Fettsäuren in Essigsäure von 81,18%

Rübölsäuren . . . . .	107°	Mafuratalgsäuren . . . . .	88°
Technische Ölsäure . . . . .	98° (?)	Nigerölsäuren . . . . .	85°
Technische Stearinsäure . . . . .	94° (?)	Cottonölsäuren . . . . .	82,5°
Olivenölsäuren . . . . .	93°	Leinölsäuren . . . . .	72°
Erdnußölsäuren . . . . .	90°	Palmkernölsäuren . . . . .	49°
Sesamölsäuren . . . . .	89°	Cocosölsäure . . . . .	33°
		Ricinusölsäuren . . . . .	13,5°

Bei Gemischen dieser Fettsäuren ist die kritische Lösungstemperatur dem Mischungsverhältnis proportional.

Die kritische Temperatur der Lösungen in Alkohol (s. Crismer, Bull. Assoc. Belg. Chim. **9**, 145; 1895 und **10**, 312; 1896), auch Crismerzahl genannt, wird verschieden ausgeführt: Anwendung von absolutem bis bloß 85 proz. Alkohol, größerem, offenem, oder kleinerem, geschlossenen Gefäßen, usw.

Bestimmung im geschlossenen Gefäß. In ein 9 cm langes Röhrchen von 6 bis 8 mm Durchmesser werden mit Hilfe einer Mikropipette 1 bis 2 Tropfen der Substanz und darauf ungefähr das doppelte Volumen Alkohol eingefüllt, dann wird das Röhrchen zugeschmolzen und mit einem Kautschukring am Thermometer so befestigt, daß sich die Substanz in der Höhe der Quecksilberkugel befindet. Man erwärmt in einem Wasser- oder Glycerinbad. Der Meniskus zwischen beiden Flüssigkeiten plattet sich allmählich ab; wenn er eine gerade Linie ist, bewegt man in vertikaler Richtung bis vollständige Mischung eingetreten ist, läßt dann unter Umrühren des Bades mit dem Thermometer erkalten und liest beim Auftreten der Trübung das Thermometer ab. Hierauf erwärmt man wieder bis zur Lösung des Rohrinhalts und wiederholt die Bestimmung.

Die kritische Lösungstemperatur ist um so niedriger, je höher der Gehalt des Fettes an Glyceriden der Oxy Säuren und der niedrigmolekularen Säuren. Selbstverständlich erniedrigt auch ein Gehalt an freier Fettsäure die Lösungstemperatur, so daß nur Fette von gleichem Säuregehalt oder besser nur neutrale Fette verglichen werden können. Die kritische Lösungstemperatur von Mischungen ist annähernd gleich dem arithmetischen Mittel der Lösungstemperaturen ihrer Komponenten. Man kann sie nach Crismer mit Hilfe folgender Formel berechnen:

$$T_m = \frac{n T_a + (100 - n) T_b}{100}$$

- $T_m$  = kritische Temperatur der Mischung
- $T_a$  = kritische Temperatur des Bestandteiles  $a$
- $T_b$  = kritische Temperatur des Bestandteiles  $b$
- $n$  = Volumprocente von  $a$  in der Mischung
- $100 - n$  = Volumprocente von  $b$  in der Mischung.

Kritische Lösungstemperaturen von Glyceriden in Alkohol vom spez. Gewicht 0,792 bei 20°.

(Cesaro, Bull. Acad. Royal. Belgique, 1907, 1004.)

Butyrin . . . . .	unter — 10,0°
Laurin . . . . .	30,0°
Myristin. . . . .	40,5°
Palmitin . . . . .	56,0°
Stearin . . . . .	66,0°
Olein . . . . .	70,0°

Kritische Lösungstemperaturen von Fetten und Wachsen in Alkohol  
vom spez. Gewicht 0,8195 bei 15,5°.

(Crismer u. Motteu, Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 300; Herlant,  
ebenda, 562.)

Ricinusöl . . . . .	0°	Sesamöl . . . . .	20 bis 121°
Cocosnußöl . . . . .	71 bis 74°	Olivenöl, Erdnußöl . . . . .	123°
Rinderklauenöl . . . . .	95°	Schweinefett . . . . .	124°
Hammelklauenöl . . . . .	102°	Kakaobutter . . . . .	126°
Hanföl . . . . .	97°	Rüböl . . . . .	132,5°
Nußöl . . . . .	100,5°	Walrat . . . . .	117°
Schmalzöl . . . . .	104°	Bienenwachs, gebl. . . . .	125 bis 126°
Butterfett . . . . .	99 bis 101°	Bienenwachs, ungebl. . . . .	129 bis 131,5°
Japantalg . . . . .	100°	Carnaubawachs . . . . .	154,5°
Hammeltalg . . . . .	116°	Paraffin (Schm. 42/44°) . . . . .	144°
Baumwollsamönl . . . . .	116°	Paraffin (Schm. 60/61°) . . . . .	159,2°
Mandelöl . . . . .	119,5°	Ozokerit . . . . .	167 bis 180°

## B. Chemische Methoden.

### Die Säurezahl.

(Neutralisationszahl.)

Die Säurezahl gibt an, wieviel Milligramme Kaliumhydroxyd zur Neutralisation der in 1 g Substanz enthaltenen freien Säuren verbraucht werden. Sie ist bei Fetten und Wachsen ein Maß für den Gehalt an freien Fettsäuren, während sie bei reinen Säuren oder Säuregemischen zur Erkennung der Art dieser Säuren dient.

Von schwach sauren Fetten werden 10 bis 20 g der (nötigenfalls mineralsäurefrei gewaschenen) Substanz, von Proben, die mehr freie Säure als Neutralfett enthalten, 2 bis 5 g mit neutralisiertem Alkohol vermischt oder in einer solchen Mischung von etwa 2 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol gelöst, 1 ccm einer 1 proz. alkoholischen Lösung von Phenolphthalein zugesetzt und mit wässriger  $\frac{n}{2}$ - bis  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge in der Kälte zur bleibenden Rosafärbung titriert. Die nach einigem Stehen immer eintretende Entfärbung kommt natürlich nicht in Betracht. Die Menge des Lösungsmittels ist so zu bemessen, daß die Lösung schließlich mindestens 40% Alkohol enthält, sonst wird die entstehende Seife teilweise hydrolysiert und zu wenig Alkali verbraucht. Die Verwendung alkoholischer Lauge ist aber nur in Ausnahmefällen nötig, z. B. wenn die Probe sehr schwerlösliche Wachsäuren enthält.

Bei technischen Analysen muß das Fett gewöhnlich nicht gelöst werden. Öle werden einfach mit neutralem Alkohol übergossen, feste Fette mit Alkohol bis zum Sieden desselben erhitzt, wobei die Fettsäuren gelöst werden, und nach einiger Abkühlung unter Umschütteln titriert. Statt Äthylalkohol kann man auch Methyl- oder Amylalkohol verwenden, oder eine Mischung von 1 Teil Äthyl- und 2 Teilen Amylalkohol; auch Benzol, Toluol oder Xylol werden je nach der Löslichkeit des zu untersuchenden Fettes oder Waxes verwendet, ebenso Mischungen von Kohlenwasserstoffen und Alkohol.

Bei der Titration dunkler Fette ist der Farbumschlag des Phenolphthaleins schwer zu erkennen, man verwendet deshalb nach Holde als Indicator Alkaliblau 6 B, und zwar am besten 2 ccm einer 2proz. alkoholischen Lösung. Der Farbumschlag von blau (sauer) über violett nach rot ist auch bei künstlich gefärbten Substanzen deutlich. Ist das Fett ausnehmend tief gefärbt und der Farbumschlag des Phenolphthaleins undeutlich, so kann man nach Holde die freien Säuren mit Alkohol ausschütteln und die nach längerem Stehen abgetrennte alkoholische Schicht gegen Alkaliblau titrieren. Enthält aber ein Fett viel freie Säure, so bringt diese gewöhnlich die Farbstoffe in alkoholische Lösung. Ein vorzüglicher Indicator ist auch das Thymolphthalein (Holde, Chem. Umschau 25, 73; 1918) sauer: farblos, alkalisch: blau, bei dunklen Fetten blaugrüne bis schmutziggrüne Mischfarbe. Es eignet sich deshalb in 1proz. alkoholischer Lösung besonders für rot- und braunstichige Fette.

**Berechnung.** Man multipliziert die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge mit deren Titer, ausgedrückt in Milligrammen Kaliumhydroxyd und dividiert durch die Einwage in Grammen.

Beispiel: 9,8300 g Fett verbrauchten 10,25 cm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Lauge.

1 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Lauge = 5,61 mg KOH.

$$\text{Säurezahl} = \frac{10,25 \cdot 5,61}{9,8300} = 5,85.$$

Bei der Angabe analytischer Daten von Fetten ist die übliche Abkürzung für Säurezahl *S* oder *SZ*; bei freien Säuren bezeichnet man die Zahl meistens als Neutralisationszahl, abgekürzt *N* oder *NZ*.

**Auswertung.** a) Bei Fettsäuren. Die Säure- oder Neutralisationszahl einer reinen Fettsäure ist eine Konstante, sie kann deshalb zur Identifizierung bzw. zur Prüfung des Reinheitsgrades von Fettsäurepräparaten dienen. Sie ist eine Funktion des Molekulargewichtes; aus der Säurezahl *S* berechnet man das Molekulargewicht *M* (entsprechend der Definition der Säurezahl) nach der Formel:

$$M = \frac{56110}{S}.$$

Dabei ist natürlich zu beachten, daß durch eine Beimengung von unverseifbaren Bestandteilen die Neutralisationszahl der Fettsäure erniedrigt, das Molekulargewicht somit zu hoch gefunden wird. Zur genauen Bestimmung des Molekulargewichtes muß man deshalb, wenn die untersuchte Fettsäure nicht vom Unverseifbaren befreit war, aus der gefundenen Neutralisationszahl der Probe und ihrem Gehalt an Unverseifbarem die Neutralisationszahl der reinen Fettsäure berechnen.

Beispiel: Neutralisationszahl der Fettsäure *N* = 192,1,

Unverseifbares = 2,5%, folglich reine Fettsäure = 97,5%.

$X : 100 = 192,1 : 97,5,$

$X$  (Neutralisationszahl der reinen Fettsäure) =  $\frac{192,1 \cdot 100}{97,5} = 197,0.$

Bei Gemischen von Fettsäuren ergibt sich auf dieselbe Weise das durchschnittliche oder mittlere Molekulargewicht. Aus dem mittleren Molekulargewicht eines Gemisches zweier Fettsäuren, dessen qualitative Zusammensetzung bekannt ist, kann man selbstverständlich die quantitative Zusammensetzung des Gemisches berechnen (s. S. 591).

## Neutralisationszahlen der Fettsäuren:

		Mol. Gew.	Neutralisationszahl
Ameisensäure . . . . .	$\text{CH}_2\text{O}_2$	46,01	1219,30
Essigsäure . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60,03	934,52
Propionsäure . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,05	757,58
Buttersäure . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,06	637,05
Valeriansäure . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102,08	549,57
Capronsäure . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116,09	483,28
Oenanthsäure . . . . .	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	130,11	431,17
Caprylsäure . . . . .	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	144,13	389,23
Pelargonsäure . . . . .	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	158,14	354,75
Caprinsäure . . . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	172,16	325,86
Undecansäure . . . . .	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	186,17	301,34
Laurinsäure . . . . .	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	200,19	280,23
Tridecansäure . . . . .	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	214,21	261,89
Myristinsäure . . . . .	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	228,22	245,81
Pentadecansäure . . . . .	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	242,24	231,59
Palmitinsäure . . . . .	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	256,25	218,92
Daturinsäure . . . . .	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270,27	207,57
Stearinsäure . . . . .	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284,29	197,33
Nonadecansäure . . . . .	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$	298,30	188,07
Arachinsäure . . . . .	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	312,32	179,63
Heneicosansäure . . . . .	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	326,33	171,92
Behensäure . . . . .	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	340,35	164,83
Lignocerinsäure . . . . .	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	368,38	152,29
Hyaenasäure . . . . .	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$	382,40	146,70
Cerotinsäure . . . . .	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	396,41	141,52
Melissinsäure . . . . .	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	452,48	123,98
Undecylensäure . . . . .	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$	160,16	350,36
Hypogäasäure . . . . .	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	254,24	220,66
Asellinsäure . . . . .	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$	268,26	209,12
Ölsäure . . . . .	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,27	198,75
Döglingsäure . . . . .	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	296,29	189,34
Gadoleinsäure . . . . .	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	310,30	180,79
Erucasäure . . . . .	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$	338,34	165,81
Linolsäure . . . . .	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	280,26	200,17
Linolensäure . . . . .	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	278,24	201,62
Isansäure . . . . .	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$	220,16	254,81
Therapinsäure . . . . .	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$	262,21	213,95
Clupanodonsäure . . . . .	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$	276,22	203,10
Lanopalminsäure . . . . .	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3$	272,25	206,06
Cerebronsäure . . . . .	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_3$	398,4	140,81
Ricinolsäure . . . . .	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$	298,27	187,70

b) Auswertung bei Fetten. Die Säurezahlen der Fette sind nicht konstant und nicht charakteristisch, können also nicht zur Identifizierung herangezogen werden. Die Bestimmung der Säurezahl von Fetten dient nur zur Ermittlung des Gehaltes an freien Fettsäuren, des Spaltungsgrades der Fette. Aus der Säurezahl eines Fettes  $S$  und der

Säurezahl (Neutralisationszahl) des aus dem Fette abgetrennten reinen Fettsäuregemisches ergibt sich der Prozentgehalt des Fettes an freien Fettsäuren einfach aus der Formel:

$$x = \frac{100 S}{N}.$$

Der Säuregehalt technischer Fette ist manchmal in Prozenten freier Ölsäure anzugeben, bei Schmierölen auch in Prozenten Schwefelsäureanhydrid. In solchen Fällen rechnet man die Säurezahl mit Hilfe folgender Formeln bzw. durch Multiplizieren mit den aus den Formeln resultierenden Faktoren um:

$$\text{Prozente Ölsäure} = \frac{S \cdot 282,27}{56,108 \cdot 10} = S \cdot 0,5031,$$

$$\text{Prozente SO}_3 = \frac{S \cdot 80,06}{112,21 \cdot 10} = S \cdot 0,0713.$$

Der Faktor zur Umrechnung der Säurezahl in Prozente freie Ölsäure ist rund 0,5; man kann deshalb den Säuregehalt der Öle mit einer für viele Zwecke genügenden Genauigkeit nach der Faustregel berechnen: Der Säuregehalt ist gleich der halben Säurezahl. Diese Berechnung ist selbstverständlich nur zugänglich, wenn die untersuchte Probe nicht merklich viel Fettsäuren von wesentlich niedrigerem oder höherem Molekulargewicht als Ölsäure enthält.

Säuregrad. Der Säuregehalt eines Fettes wird mitunter auch in Säuregraden angegeben. Ursprünglich bezeichnete man als Säuregrad die Zahl der Kubikzentimeter Normallauge, die zur Neutralisation von 100 ccm Öl verbraucht werden (Burstynsche Säuregrade). Heute versteht man unter Säuregrad wohl allgemein die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{n}{1}$ -Lauge, die 100 Gramm Fett oder Öl verbrauchen (Köttstorferische Säuregrade). Demzufolge berechnet man den Säuregrad *SG* eines Fettes aus seiner Säurezahl *S* nach der Formel:

$$S. G. = \frac{100 S}{56,1}.$$

### Die Verseifungszahl. (Köttstorferzahl.)

Die Verseifungszahl gibt an, wieviel Milligramme Kaliumhydroxyd zur Sättigung der in 1 g Substanz enthaltenen freien und gebundenen Säuren erforderlich sind, d. i. die zur Neutralisation der freien Säuren und zur Verseifung der Ester nötige Menge Kaliumhydroxyd in Pro-millen. (Köttstorfer, Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 394.)

Ausführung. a) Für normale Fette. 1,5 bis 2 g der filtrierten, selbstverständlich mineral säurefreien Substanz (je nach dem Gehalt an niedrigeren Fettsäuren mehr oder weniger) werden in einen weithalsigen, 150 bis 300 ccm fassenden Kolben eingewogen und 25 ccm einer ungefähr halbnormalen alkoholischen Lauge zugefügt. Daneben

werden zum Blindversuch 25 ccm Lauge in einen zweiten Kolben aus gleichem Glas, am besten Wiener Normalgerätéglass oder Jenenser Glas, abgemessen. Es kommt nicht darauf an, daß genau je 25 ccm oder ein anderes bestimmtes Volumen verwendet wird, wohl aber, daß die beiden Volumina vollkommen gleich sind, indem man die Pipette bei jeder Abmessung genau in derselben Weise entleert. Die beiden Kölbchen werden mit Steigrohren versehen, wobei darauf zu achten ist, daß nicht etwa Stäubchen von Kork- oder Kautschuksurrogatstopfen in die Lösung fallen. Für Präzisionsbestimmungen sind Kölbchen mit eingeschliffenen Steigrohren oder Kühlern zu empfehlen. Es genügt gewöhnlich, bis zur vollständigen Auflösung des Fettes in der Lauge und dann noch einige Minuten auf freier Flamme weiter zu erhitzen, zur Sicherheit läßt man aber meistens  $\frac{1}{2}$  Stunde bis 1 Stunde auf dem Wasserbad oder Sandbad kochen. Dann wird Phenolphthalein, oder bei dunklen Fetten und solchen, die mit Alkali braunrote Seifen geben, Alkaliblau zugesetzt und mit  $\frac{n}{2}$ -Säure zurücktitriert. Bei fast schwarzen Proben von Montanwachs, Abfallharzen u. dgl. fällt man die Seifen mittels Chlorbariumlösung, füllt mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen und titriert einen aliquoten Teil mit  $\frac{n}{2}$ -Salzsäure und Phenolphthalein zurück. Die alkoholische Lauge kann von Anfang an ein wenig Carbonat enthalten oder während des Verseifens Kohlensäure angezogen haben, man setzt deshalb beim Austitrieren einige Tropfen überschüssige Säure zu, kocht die Lösung nochmals mehrere Minuten lang auf, um etwa vorhandene Carbonatkohlensäure auszutreiben, verdünnt nötigenfalls und titriert dann erst mit Lauge auf den Neutralpunkt. Der blinde Versuch wird ebenso austitriert. Selbstverständlich muß zur Verseifung ein genügender Alkaliüberschuß verwendet werden,  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  der Lauge soll unverbraucht bleiben.

b) Schwer verseifbare Fette und Wachse. Man verwendet eine möglichst wasserarme alkoholische Lauge und setzt dem Reaktionsgemisch ungefähr das gleiche Volumen eines höhersiedenden Lösungsmittels zu, wie Petroleumbenzin (Siedebeginn  $100^{\circ}$ ), Toluol, Xylol, Propylalkohol, Amylalkohol u. dgl. Auch wenn Mischungen von Fett mit in Alkohol schwerlöslichen unverseifbaren Stoffen wie Paraffin vorliegen, setzt man ebenfalls ein Lösungsmittel, am besten reines Benzol, zu. Statt einen höhersiedenden Alkohol zuzusetzen, kann man auch direkt mit propyl-, butyl-, amyl- oder benzylalkoholischer Lauge (Siedepunkt des Benzylalkohols  $205^{\circ}$ ) verseifen. Manche Fettprodukte, z. B. solche, die innere Ester von Oxyfettsäuren in größeren Mengen enthalten, ferner gewisse Wachsarten, wie Wollfett, müssen zur Verseifung mit alkoholischer Lauge viele Stunden lang gekocht werden, selbst bei Zusatz höhersiedender Lösungsmittel ist manchmal mehrstündiges Verseifen erforderlich. Für solche Substanzen empfiehlt sich die Verseifung mit Natriumalkoholat.

11,5 g Natrium werden in  $\frac{1}{2}$  l absolutem Alkohol unter Kühlung gelöst, die Lösung wird auf 1 l aufgefüllt. Die eingewogene Substanz — von Wachsen etwa 3 g, von Fetten ungefähr die Hälfte — wird in 20 ccm höhersiedendem Benzin gelöst, 25 ccm Natriumalkoholatlösung zuge-

fügt; die Mischung wird eine Stunde lang gekocht und dann wie üblich mit Säure gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Während der Titration stellt man das Kölbchen in ein Becherglas mit 80° warmem Wasser, weil die Seifenlösung sonst erstarrt.

In Ausnahmefällen, z. B. bei Fetten oder Fettprodukten, die beim Kochen mit Alkali tiefgreifende Zersetzungen erleiden, wie Tranfett-säuren mit sehr hoher Jodzahl, Faktis u. dgl. kann man nach dem Vorschlag von Henriques in der Kälte verseifen: Die Einwage von etwa 3 g wird in 25 ccm Petroläther gelöst, 25 ccm  $\frac{n}{1}$ -alkoholische, möglichst wasserarme Lauge zugemischt, 12 Stunden verschlossen stehen-gelassen und zurücktitriert. Wachse muß man unter Erwärmen auf-lösen und 24 Stunden reagieren lassen.

Berechnung. Die Differenz der beim blinden Versuch und der zum Zurücktitrieren nach der Verseifung verbrauchten Kubikzentimeter Säure, multipliziert mit dem Titer der Säure, ausgedrückt in Milli-grammen Kaliumhydroxyd, wird durch die Gramme Einwage dividiert.

Beispiel: 2,4005 g Fett wurden mit 25 ccm Lauge gekocht.  
 Zum blinden Versuch verbraucht: 26,5 ccm Salzsäure,  
 zum Zurücktitrieren verbraucht: 10,40 ccm Salzsäure.  
 1 ccm der Säure äquivalent 29,20 mg KOH

$$26,50 - 10,40 = 16,1 \text{ ccm.}$$

$$\text{Verseifungszahl (V.-Z.)} = \frac{16,1 \cdot 29,20}{2,4005} = 195,84 .$$

Bei einer sachgemäß ausgeführten Verseifungszahl beträgt der Fehler höchstens 0,5 Einheiten.

Auswertung. Bei reinen Estern (Glyceriden, Alkylestern) ist die Verseifungszahl nur eine einfache Funktion des Molekulargewichtes. Dieses berechnet sich aus der Verseifungszahl ( $V$ ) von Estern ein-wertiger Alkohole, von Laktone und Monoglyceriden nach der Formel:

$$M = \frac{56110}{V} ,$$

von Diglyceriden und Triglyceriden nach den Formeln:

$$M_D = \frac{56110 \cdot 2}{V} = \frac{112220}{V} \quad \text{bzw.} \quad M_T = \frac{56110 \cdot 3}{V} = \frac{168330}{V} .$$

Aus dem Molekulargewicht des Triglycerides läßt sich wiederum das mittlere Molekulargewicht seiner Fettsäuren ( $M_s$ ) berechnen; man vermehrt um das dreifache Molekulargewicht des Wassers = 54,05, vermindert um das Molekulargewicht des Glycerins = 92,06, d. h. man zieht die Differenz beider Zahlen = 38,01 ab und dividiert durch 3; die einfache Formel ist also:

$$M_s = \frac{M_T - 38,01}{3} .$$

Die Formeln zur Berechnung des mittleren Molekulargewichtes eines Triglycerids und des mittleren Molekulargewichtes seiner Fettsäuren aus der Verseifungszahl gelten annähernd auch für sehr reine Fette,

weil diese ja praktisch nur aus Triglyceriden bestehen. Bei technischen Analysen solcher Fette wird das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren gewöhnlich gar nicht erst berechnet. Der praktische Analytiker schließt aus der Verseifungszahl des Fettes direkt auf das Vorliegen bestimmter Säuren und klassifiziert darnach die untersuchten Fette. Z. B. läßt eine Verseifungszahl um 190 schließen, daß das Fett wahrscheinlich fast ausschließlich aus Glyceriden der Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure usw. besteht; eine Verseifungszahl um 175 weist auf Glyceride derselben Säuren und der Erucasäure, also auf die Rübölgruppe, eine Verseifungszahl um 240 bis 250 auf Glyceride der Laurin- und Myristinsäure (Kokosölgruppe), usw. Diese Schätzung ist erfahrungsgemäß bei neutralen Fetten, sofern sie nur nicht stark verunreinigt sind, zulässig, abgesehen von Fetten, die, wie z. B. das Butterfett, neben hochmolekularen Fettsäuren solche von ausnehmend niedrigem Molekulargewicht enthalten. Die Verseifungszahlen der Wachse liegen viel niedriger, meistens zwischen 80 und 140. Die Bestimmung der Verseifungszahl bietet somit oft eine Orientierung über die Gruppenzugehörigkeit der untersuchten Substanz. Die Grenzwerte der Verseifungszahlen einer größeren Anzahl Fette und Wachse sind in der Tabelle S. 609 bis 616 angegeben.

Wenn auch die Verseifungszahl eines Fettes in erster Linie vom mittleren Molekulargewicht der Fettsäuren abhängt, so wird sie doch auch von anderen Faktoren wesentlich beeinflusst, nämlich vom Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen, vom Spaltungsgrad, d. i. vom Gehalt an freien Fettsäuren und etwa an Mono- und Diglyceriden, und schließlich von der etwaigen Anwesenheit anderer Ester.

Der Gehalt an Unverseifbarem erniedrigt die Verseifungszahl, und zwar, nachdem die Verseifungszahlen der Fette ungefähr zwischen 170 und 250 liegen, für je 1% Unverseifbares um etwa  $1\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  Einheiten. Die Klassifizierung eines Fettes bloß auf Grund seiner Verseifungszahl, die Schlußfolgerung auf das Vorliegen bestimmter Fettsäuren, ist deshalb nur dann zulässig, wenn das Fett nur den normalen, geringen Gehalt an Unverseifbarem enthält. Andernfalls rechne man erst die gefundene Verseifungszahl auf die der reinen verseifbaren Fettsubstanz um (vgl. oben bei Säurezahl).

Beispiel: Verseifungszahl des Fettes = 182,5,

Unverseifbares = 4,3%, folglich verseifbares Fett = 95,7%.

$$x = \frac{18250}{95,7} = 190,7.$$

Dasselbe gilt für die Auswertung der Verseifungszahlen von freien Fettsäuren.

Nachdem die Verseifungszahl einer Fettsäure größer ist als die des entsprechenden Triglycerids, können die Verseifungszahlen verschiedener Proben derselben Fettart je nach dem Säuregrad der Proben beträchtlich voneinander abweichen. Man vergleiche deshalb niemals die Verseifungszahlen saurer Fette von verschiedenem Spaltungsgrad miteinander oder die Verseifungszahl eines sauren mit der eines vollkommenen

neutralen Fettes. Aus der Verseifungszahl eines sauren Fettes berechne man vielmehr erst die des neutralen Fettes. Ist die Verseifungszahl des sauren Fettes  $V$ , die Säurezahl  $S$ , so ergibt sich die Verseifungszahl des neutralen Fettes  $V_N$  aus der Formel<sup>1)</sup>:

$$V_N = \frac{168\,324 \cdot V}{168\,324 + 38,01 \cdot S}$$

Die Verseifungszahlen der Mono- und Diglyceride sind kleiner als die der entsprechenden Triglyceride. Ein Gehalt an Diglyceriden oder Monoglyceriden bewirkt folglich eine Erniedrigung der Verseifungszahl eines Fettes. Darauf ist bei stark sauren Fetten und bei den aus ihnen durch Verestern mit Glycerin „regenerierten“ Fetten zu achten.

In Fetten und Fettsäuregemischen, die Oxyfettsäuren (einschließlich der sogenannten oxydierten Fettsäuren) enthalten, können auch Anhydrierungsprodukte dieser Säuren vorkommen, nämlich innere Ester (Estolide) vom Typus  $C_nH_m(OH) - CO - O - C_nH_m - COOH$

oder Laktone  $C_nH_m \begin{matrix} O \\ | \\ CO \end{matrix}$ , deren Verseifungszahl natürlich höher ist

als die der freien Oxysäuren. Enthält eine Fettsäure solche „Anhydride“, so wird folglich ihre Verseifungszahl zu hoch und das aus derselben berechnete Molekulargewicht zu niedrig gefunden. Man kann aber aus der Verseifungszahl  $V$  und der Säurezahl  $S$  einer „anhydridhaltigen“ Fettsäure das Molekulargewicht der anhydridfreien Säure auf Grund folgender Formel berechnen (Ableitung s. Browne, Chem. Zentralbl. 1915, I, 1020):

$$M.G. = \frac{56\,108 + 18,016 (V - S)}{V}$$

### Die Esterzahl.

(Ätherzahl<sup>2)</sup>).

Die Esterzahl gibt an, wieviel Milligramme Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in ein Gramm Substanz enthaltenen Ester nötig sind. Bei neutralen Fetten und Wachsen ist folglich die Esterzahl mit der Verseifungszahl identisch. Bei Fetten und Wachsen, welche freie Säure enthalten, ist die Esterzahl die Differenz von Verseifungs- und Säurezahl. Die übliche Abkürzung für Esterzahl ist  $E$  oder  $EZ$ .

Auswertung. Bei den natürlichen Fetten hängt die Esterzahl oft weit mehr von der relativen Menge des in der untersuchten Probe enthaltenen Neutralfettes ab als von dessen Eigenart; man kann sie daher nicht direkt zur Identifizierung oder Kennzeichnung eines sauren Fettes benützen. Für diesen Zweck muß man erst aus Esterzahl und Neutral-

<sup>1)</sup> Über die Ableitung der Formel siehe Eisenstein, Die Öl- und Fettind. 1, 24, 55; 1919. Die dort in die Umrechnungsformel eingesetzte Zahl 168 480 ist entsprechend den neueren Atomgewichten durch die Zahl 168 324 ersetzt.

<sup>2)</sup> Diese nicht korrekte Bezeichnung stammt noch aus der Zeit, in der man die Ester auch „zusammengesetzte Äther“ nannte; sie ist ebenso wie dieser Ausdruck längst veraltet und sinngemäß durch die Bezeichnung Esterzahl zu ersetzen.

fettgehalt die Esterzahl des reinen, d. h. 100 proz. Neutralfettes berechnen; man kann sie als Neutralfett-Esterzahl oder als Glycerid-Esterzahl bezeichnen.

Die Glycerid-Esterzahl ( $G$ ) verhält sich selbstverständlich zur Esterzahl wie 100 zum Prozentgehalt an Neutralfett:

$$G = \frac{100 E}{\% \text{ Neutralfett}} .$$

Die Prozente Neutralfett berechnet man, wie oben angegeben wurde, aus der Säurezahl des Fettes  $S$  und der Neutralisationszahl seiner Fettsäuren  $N$  nach der Formel:

$$100 - \frac{100 S}{N} ;$$

dieser Ausdruck wird in die obige Proportion eingesetzt, es ergibt sich

$$G = \frac{100 E}{100 - \frac{100 S}{N}} .$$

Die so berechnete Glycerid-Esterzahl kann nun genau in derselben Weise ausgewertet werden, wie die direkt bestimmte Verseifungszahl eines neutralen Fettes; dabei ist wieder der Gehalt an Unverseifbarem und eventuell an Estoliden oder anderen Estern zu berücksichtigen.

### Die Hehnerzahl.

Die Hehnerzahl gibt an, welche Menge wasserunlösliche Fettsäuren und nichtflüchtige unlösliche unverseifbare Bestandteile aus 100 Teilen Fett erhalten werden (Zeitschr. f. anal. Chem. 16; 145).

Zur raschen Bestimmung der Hehnerzahl, besonders für technische Massenanalysen eignet sich die sogenannte

Wachskuchenmethode: Eine tiefe, am besten halbkugelförmige Porzellanschale wird mit einem Glasstab tariert; hierauf werden 10 bis 20 g Fett eingewogen, mit 5—10 g KOH in gleichviel Wasser und etwas Alkohol nach S. 531 verseift, die Seife in Wasser gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure 1:10 erwärmt, bis die Fettsäuren klar geworden; wenn die Fettsäuren beim Erkalten nicht erstarren, so erhitzt man nochmals und rührt etwa 15 g Wachs, Ceresin oder Stearin (genau gewogen) ein. Nach dem Erkalten hebt man den am Glasstab haftenden Kuchen hoch, spült ihn ab und schmilzt ihn auf frischem Wasser in der Schale so oft um, bis das Wasser neutral reagiert. Wenn einzelne Fettsäureteilchen nicht am Kuchen oder an der Schale festhaften, so gießt man das Wasser durch ein kleines Filter ab, löst die auf demselben zurückgehaltenen Teilchen in ein wenig Äther, gibt die Ätherlösung in die Schale und dampft ein. Die Schale mit dem Kuchen wird im Kohlensäuretrockenschrank eine Stunde auf 70°, dann nach Zusatz von ein wenig Alkohol eine zweite Stunde auf 100° erwärmt und nach dem Erkalten gewogen. Von der Auswaage wird das Gewicht der

zugesetzten Wachs- oder Stearinmenge abgezogen. Die ausgewogene Fettsäuremenge mal 100, dividiert durch die Einwage ergibt direkt die Hehnerzahl. Übliche Abkürzung = *HZ*.

Die Methode gibt bei Fetten, die nur geringe Mengen wasserlöslicher Säuren enthalten, konstante Werte; bei anderen, namentlich bei Caprin- und Laurinsäure enthaltenden, können die Resultate je nach der Art des Auswaschens ziemlich verschieden ausfallen. Von solchen Fetten bestimmt man besser die ätherlöslichen Gesamtfettsäuren (s. a. Goldschmidt, Zeitschr. Deutsch. Öl- u. Fettind. 40, 406; 1920). Eine andere Fehlerquelle ist bei Oxyssäuren enthaltenden Fetten die teilweise Anhydrierung, die sich durch Wägen der Säuren in Form ihrer Alkali- oder Bleisalze vermeiden läßt (vgl. S. 586).

**Auswertung.** Die Größenordnung der Hehnerzahl hängt, der Definition entsprechend, nur vom Gehalt des Fettes an wasserunlöslichen Säuren ab und läßt unmittelbar auf deren Menge bzw. auf die der löslichen Säuren schließen. Die meisten Fette enthalten nur sehr wenig lösliche Säuren, ihre Hehnerzahlen liegen um 95. Butterfett und Fette der Cocosölgruppe geben dagegen Werte von ungefähr 84 bis 91. Die Hehnerzahlen der Wachse liegen natürlich über 100.

Abgesehen von der Größenordnung der Hehnerzahlen, die für die Art des Fettes charakteristisch ist, sind die Hehnerzahlen der einzelnen Fette in geringerem Maße auch abhängig: 1. Vom mittleren Molekulargewicht der unlöslichen Säuren, je höher dasselbe ist, um so höher ist die Hehnerzahl; 2. vom Gehalt an nichtflüchtigen unverseifbaren Bestandteilen, welche ebenfalls die Hehnerzahl erhöhen; 3. vom Spaltungsgrad. Durch freie Säure wird die Hehnerzahl erhöht. Die Erhöhung kann ziemlich beträchtlich sein, man rechne deshalb die Hehnerzahl eines stark sauren Fettes stets auf die des neutralen Fettes um. Eine annähernd genaue Umrechnung ist gemäß folgendem Beispiele leicht durchzuführen.

Die Analyse eines Fettes hätte ergeben: Hehnerzahl = 96,5, freie Fettsäuren = 30%, folglich Neutralfett (plus Unverseifbares) = 70%. Nun ist die Hehnerzahl jeder unlöslichen Säure, sowie jedes Gemisches solcher Säuren gleich 100; nachdem das Fett 30% freie Säuren enthält, entfallen von den 96,5 Einheiten Hehnerzahl 30 Einheiten auf die freien Säuren und es bleiben 66,5 Hehnerzahleinheiten für den Neutralfettanteil. 70% Neutralfett entsprechen also 66,5 Hehnerzahleinheiten, daraus ergibt sich für das reine (100 prozentige) Neutralfett die Hehnerzahl  $\frac{6650}{70} = 95,0$ .

### Die Acetylzahl.

Die Acetylzahl gibt an, wieviel Milligramme Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um die Essigsäure, die bei Verseifung von 1 g acetylierter Substanz abgespalten wird, zu binden; sie ist ein Maß für den Gehalt an freien alkoholischen Hydroxygruppen.

Von den Bestandteilen der Fette und Wachse enthalten die Alkohole (Wachsalkohole, Sterine), die Oxyfettsäuren, sowie die Mono- und Digly-

ceride freie alkoholische Hydroxylgruppen, die beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden. Man kann deshalb aus der Acetylzahl eines Fettes oder Wachses nicht ohne weiteres schließen, ob und wieviel es von einer hydroxylhaltigen Verbindung der einen oder der anderen Art enthält; zu diesem Zwecke muß vielmehr einerseits die Acetylzahl des Fettes selbst bestimmt werden, andererseits die Acetylzahl der abgeschiedenen Fettsäuren, eventuell auch die der unverseifbaren Bestandteile (s. unten).

Ausführung nach der offiziellen Methode, der sogenannten Filtrationsmethode (nach Benedikt und Ulzer, Monatsh. 8, 40; 1887, modifiziert von Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 846; ebenda 1897, 503). Vom 6. internat. Kongreß für angewandte Chemie angenommen (Kongreßbericht Rom 7, 488; 1907).

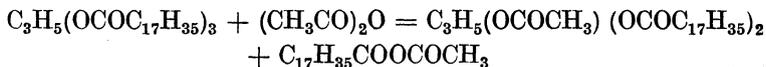
Etwa 10 g Substanz werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Man verwendet am besten Rundkölbchen mit eingeschlifftem Kühlrohr. Stopfen aus Kautschuksurrogat (Faktis) sind unbedingt zu vermeiden, weil die Dämpfe von Essigsäureanhydrid unter Umständen oxydiertes Öl herauslösen können. Das Reaktionsgemisch wird mit 500 bis 600 ccm Wasser eine halbe Stunde lang ausgekocht, wobei man zur Vermeidung des Stoßens aus einem Capillarrohr Kohlendioxyd auf den Boden des Gefäßes leitet. Dann wird absitzen gelassen, das Sauerwasser abgehert und die Ölschicht noch dreimal in derselben Weise mit Wasser ausgekocht. Wenn das letzte Waschwasser gegen Lackmus neutral reagiert, wird die acetylierte Substanz durch trockenes Papier filtriert und im Trockenschrank getrocknet.

Eine gewogene Menge Acetylprodukt, etwa 5 g, wird mit einem genau gemessenen Überschuß an alkoholischer Lauge verseift und die nach dem Abdampfen des Alkohols und Zugabe von kohlenstofffreiem Wasser erhaltene Seifenlösung genau mit der dem verwendeten Alkali äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure oder einem genau gemessenen Überschuß versetzt. Man erwärmt gelinde, so daß sich die Fettsäuren als Ölschicht auf der Kaliumsulfatlösung sammeln, filtriert durch ein feuchtes Filter, auf dem die unlöslichen Fettsäuren zurückbleiben, und wäscht wie bei Bestimmung der Hehnerzahl so lange mit heißem Wasser, bis dieses neutral reagiert. Dann titriert man das Filtrat mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Berechnung. Die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge, abzüglich der eventuell zur Sättigung des Schwefelsäureüberschusses verbrauchten Laugenmenge, multipliziert mit 5,61 und dividiert durch das Gewicht des verseiften Acetylproduktes ergeben die Acetylzahl. Bei der Analyse eines Neutralfettes das wasserlösliche Fettsäuren enthält, werden diese Säuren mittitriert. Man erhält so die sogenannte scheinbare Acetylzahl. Von dieser muß erst der Alkaliverbrauch der flüchtigen Säuren abgezogen werden, den man durch einen Blindversuch mit nichtacetylierter Substanz feststellt. Die Differenz ergibt die wahre Acetylzahl.

Die größten Fehlerquellen bei der Analyse neutraler Fette sind 1. allzulanges Abkochen der acetylierten Substanz, wobei hydrolytische

Spaltung der Essigsäureester einsetzen kann, so daß die Acetylzahl zu niedrig gefunden wird, 2. Umesterung der Triglyceride gesättigter Fettsäuren beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, z. B.:



(Willstätter u. Madinaveitia, Ber. 45, 2827; 1912) die unter Umständen eine sehr beträchtliche Erhöhung der Acetylzahl bedingen kann.

Bei der Analyse saurer Fette oder freier Fettsäuren ist eine noch beträchtlichere Fehlerquelle die Tendenz der Oxyssäuren, in der Wärme (also schon beim Trocknen vor dem Einwiegen) und noch mehr bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (also auch beim Acetylieren) innere Ester zu bilden, wodurch die Acetylzahl erniedrigt wird; zur Vermeidung dieser Fehler acetyliere man niemals die freien Säuren, sondern nach dem Vorschlage von Grün (Die Öl- und Fettind. Wien, 1, 365; 1919) die Ester, die man sich nach S. 532 leicht darstellt. Auch neutrale Fette führt man, wenn es sich nur um die Bestimmung ihres Gehaltes an Oxyfettsäuren handelt, besser zuerst in die Methylester ihrer Fettsäuren über und bestimmt deren Acetylzahl. Dadurch wird der sonst infolge Umesterung der Glyceride mögliche Fehler ausgeschaltet. Eine Umrechnung ist nicht erforderlich, weil die Acetylzahl eines Methylesters mit der Acetylzahl des entsprechenden Triglycerids zufällig fast genau übereinstimmt.

Zur Bestimmung von Mono- und Diglyceriden acetyliere man das neutrale bzw. das entsäuerte Fett und ermittle den Essigsäuregehalt nach der ursprünglichen Vorschrift von Benedikt und Ulzer indirekt durch Bestimmung der Verseifungszahlen der nichtacetylierten und der acetylierten Substanz. Die Differenz der beiden Verseifungszahlen ist (nicht ganz, aber genügend genau) die Acetylzahl. Dabei fällt der Fehler, der durch eine etwa erfolgende Umesterung bedingt werden könnte, schon an sich weniger ins Gewicht. Überdies wird bei solcher Umesterung eine der eingetretenen Menge Essigsäure äquivalente Menge gesättigter Fettsäure von höherem Molekulargewicht frei; der Fehler läßt sich somit feststellen und korrigieren. Daneben bestimme man die Acetylzahl der Methylester und ziehe sie von der des Neutralfettes ab.

Enthält das Fett nennenswerte Mengen unverseifbarer Substanzen, unter welchen Wachsalkohole sein können, so empfiehlt es sich auch deren Acetylzahl gesondert zu bestimmen und von der des Gesamtfettes abzuziehen. Ebenso ist bei der genaueren Untersuchung von Wachsen sowohl die Acetylzahl der Säureester, als auch die der unverseifbaren Bestandteile für sich zu bestimmen.

Bisher galt die Bestimmung als wenig zuverlässig. Tatsächlich dürften auch die meisten in der Fachliteratur angegebenen Acetylzahlen, abgesehen von der des Ricinusöles und einiger weniger anderer Öle, falsch sein. Gewöhnlich läßt sich auch nicht erkennen, ob die Acetylzahl (vorausgesetzt, daß sie nicht überhaupt bloß vorgetäuscht ist) durch einen Gehalt des Fettes an Oxyfettsäuren oder durch Mono-

oder Diglyceride bedingt ist. Durch die oben angegebene Differenzierung läßt sich diese Unsicherheit fortan beheben und lassen sich Acetylzahlen mit derselben Genauigkeit bestimmen, wie andere Kennzahlen.

Größere und konstante Acetylzahlen zeigen nur einige wenige Fette, die zum Teil oder praktisch vollständig aus Glyceriden von Oxyfettsäuren bestehen, von natürlichen Fetten nur Ricinus- und Traubenkernöl, dann die künstlich oxydierten (geblasenen) Öle. Kleinere Acetylzahlen weisen dagegen viele Fette auf, die infolge teilweiser Oxydation ungesättigter Säuren ein wenig oxydierte Säuren oder infolge partieller Spaltung Mono- oder Diglyceride enthalten. Diese Glyceride kommen in Fetten und Fettprodukten, wenn auch gewöhnlich nur in sehr kleinen Mengen, viel häufiger vor, als bisher angenommen wurde.

Für die Alkohole (Wachsalkohole, Sterine), die Oxyfettsäuren und die Mono- und Diglyceride sind die Acetylzahlen die wichtigsten, charakteristischsten Konstanten.

#### Acetylzahlen von Alkoholen:

	Mol. Gew.	Mol. Gew. d. Acetates	Acetylzahl
Cetylalkohol . . . . . C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	242,27	284,29	197,33
Octadecylalkohol . . . . . C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> OH	270,30	312,32	179,62
Arachylalkohol . . . . . C <sub>20</sub> H <sub>41</sub> OH	298,34	340,35	164,83
Carnaubylalkohol . . . . . C <sub>24</sub> H <sub>49</sub> OH	354,40	396,42	141,52
Cerylalkohol . . . . . C <sub>26</sub> H <sub>53</sub> OH	382,32	424,45	132,17
Myricylalkohol . . . . . C <sub>30</sub> H <sub>61</sub> OH	438,50	480,51	116,75
Sterine . . . . . C <sub>27</sub> H <sub>45</sub> OH	376,37	428,38	130,96

#### Acetylzahlen von Säuren:

Rizinsäure. . . C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> (OH)COOH	298,27	340,29	164,86
Oxystearinsäuren. C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> (OH)COOH	300,29	342,31	163,89
Dioxystearinsäur. C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> (OH) <sub>2</sub> COOH	316,29	400,32	280,27
Trioxystearinsäur. C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> (OH) <sub>3</sub> COOH	332,29	458,34	367,20
Tetraoxystearins. C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> (OH) <sub>4</sub> COOH	348,29	516,33	434,60
Hexaoxystearins. C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> (OH) <sub>6</sub> COOH	380,29	632,38	532,27

#### Die Hydroxylzahl.

Die Hydroxylzahl gibt an, wieviel Milligramme Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um die Essigsäure zu binden, die in der aus 1 g Substanz erhaltenen Menge Acetylprodukt enthalten ist. — Die von Norman (Chem. Rev. 19, 205; 1912) in die Fettanalyse eingeführte Bestimmung der Hydroxylzahl beruht auf dem gleichen Prinzip wie die der Acetylzahl, doch ist die Ausführung einfacher und die Beziehung der Menge des verbrauchten Alkalis statt auf die acetylierte Substanz auf das ursprüngliche Produkt praktischer.

Etwa 2 g Substanz werden in einem kleinen Kugelmölbchen mit sehr kurzem (am besten eingeschliffenen) Halse wie bei Ausführung einer Acetylzahlbestimmung mit 4 bis 6 ccm Essigsäureanhydrid gekocht. Dann entfernt man das Steigrohr, taucht das Mölbchen bis an den Hals

in ein Wasser- oder Dampfbad und leitet einen kräftigen Strom von Luft oder besser Kohlendioxyd, Wasserstoff, Leuchtgas usw. auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Das Essigsäureanhydrid wird so längstens in einer halben Stunde vertrieben. Im Notfalle kann man auch mit Benzol oder Äther in ein Schälchen spülen, Anhydrid und freie Essigsäure auf dem Wasserbad abdampfen und den Rückstand wieder in das Kölbchen bringen. Dann verdünnt man mit ein wenig Äther, gibt etwa 5 ccm Wasser zu, neutralisiert noch vorhandene Spuren Anhydrid und Essigsäure mit wässriger Lauge, verseift mit 50 ccm  $\frac{n}{2}$ -alkoholischer Lauge und titriert mit  $\frac{n}{2}$ -Säure zurück. — Das verbrauchte Alkali wird in Milligrammen Kaliumhydroxyd auf 1 g Substanz ausgedrückt; die so erhaltene Zahl gibt an, wieviel Alkali zur Bindung der bereits in der ursprünglichen Substanz enthaltenen Fettsäuren und zur Bindung der bei der Acetylierung aufgenommenen Essigsäure verbraucht wurden, ist also die Esterzahl der acetylierten Substanz. Zieht man von dieser Esterzahl die Esterzahl der nichtacetylierten Substanz ab, so erhält man die Hydroxylzahl. Bei unverseifbaren Verbindungen (Wachsalkoholen) ist natürlich die Esterzahl der acetylierten Substanz schon die Hydroxylzahl selbst.

Die Bestimmung der Hydroxylzahl geht bedeutend schneller vorstatten als die der Acetylzahl, man erspart das umständliche Abkochen, Trocknen und Wägen des acetylierten Produktes, wodurch die Bestimmung auch genauer wird. Allerdings können durch unvollständiges Neutralisieren der etwa gebildeten Fettsäureanhydride (die nach Lewkowitzsch selbst in alkoholischer Lösung gegen Lauge in der Kälte relativ beständig sind) Fehler entstehen; ebenso könnten auch bei Gegenwart flüchtiger Säuren diese beim Abblasen zum Teil verlorengehen. Es empfiehlt sich deshalb auch bei der Bestimmung der Hydroxylzahl nach Möglichkeit die neutralen Fette oder die neutralen Methyl ester anzuwenden. Enthält das Fett flüchtige Fettsäuren, so ist allerdings die Verwendung der Methylester nicht ratsam, es sei denn, daß die flüchtigen Säuren oder ihre Ester vor der Analyse entfernt werden und die Hydroxylzahl des nichtflüchtigen Teiles entsprechend umgerechnet wird.

### Die Reichert-Meißl-Zahl.

Die Reichert-Meißl-Zahl gibt an, wieviel Kubikzentimeter zehntelnormaler Lauge erforderlich sind, um die flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren, die aus 5 g Substanz unter bestimmten Bedingungen erhalten werden, zu neutralisieren. Der Urheber der Methode Reichert (Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 86) verwendete nur 2,5 g Fett; nach dem Vorschlage von Meißl (Dingl. Polyt. Journ. 233, 229) werden 5 g angewendet. Die Reichert-Meißlsche Zahl eines Fettes ist aber nicht das Zweifache der ursprünglichen Reichert-Zahl, sondern etwa das 2,2fache.

Prinzip: Das eingewogene Fett wird verseift, die Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und aus der sauren Lösung ein bestimmtes Volumen Wasser abdestilliert, wobei der größte Teil der

flüchtigen Fettsäuren mit übergeht; man filtriert aus dem Destillat die unlöslichen Fettsäuren ab und titriert im Filtrat die löslichen Säuren.

Die flüchtigen Fettsäuren, die bei der Untersuchung der natürlichen Fette hauptsächlich in Betracht kommen, sind: Buttersäure, Valeriansäure (insbesondere in gewissen Tranen), Capron-, Capryl- und Caprinsäure, doch destillieren auch geringe Mengen Säuren von höherem Molekulargewicht. Bei genauer Einhaltung der Bedingungen geht von einem Fett bestimmter Zusammensetzung immer dieselbe Menge flüchtiger Fettsäuren über, aber niemals die Gesamtmenge, z. B. von Butterfett nur etwa 87% der flüchtigen Säuren; jedenfalls kann man nur bei

peinlichster Einhaltung genau festgelegter Arbeitsvorschriften konstante, für Vergleichszwecke brauchbare Werte erhalten. Von den offiziellen Ausführungsformen ist die von Polenske vorzuziehen (Polenske, Arbeiten a. d. K. Gesundheitsamt 20, 545; 1904).

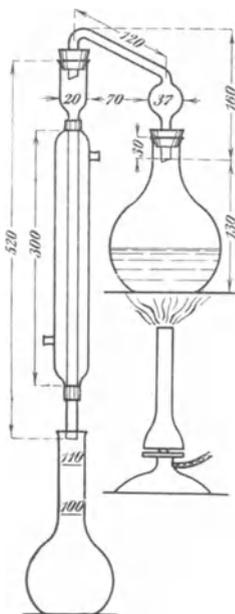


Fig. 9. Apparat zur Bestimmung der Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl.

Genau 5 g Fett werden in einem 300 ccm-Kölbchen mit 20 g Glycerin und 2 ccm klarer Natronlauge (aus gleichen Gewichtsteilen Natriumhydroxyd und Wasser) unter ständigem Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt, bis das Wasser verdampft und die Mischung klar ist, was höchstens 5 bis 10 Minuten dauert. (Nach Kreis verwendet man besser 2 ccm Kalilauge (1 + 1) und nur 2 bis 4 g Glycerin, weil das käufliche Glycerin oft flüchtige Fettsäuren enthält, so daß bei Verwendung von 20 g dadurch Reichert-Meißlsche Zahlen bis 1,5 bedingt werden.) Man erhitzt dann noch kurze Zeit und spült dabei durch häufiges Umschwenken des Kölbchens die etwa an seiner Wandung haftenden Teilchen ab. Ist der Kolbeninhalt auf 80 bis 90° abgekühlt, so wägt man 90 g Wasser von gleicher Temperatur dazu. Es muß sofort eine klare Lösung entstehen. Dann werden Bimssteinpulver und 50 ccm Schwefelsäure (25 ccm konzentrierte Säure auf 1000 ccm verdünnt) zugesetzt und das Kölbchen sofort in die bereitstehende übrige Apparatur eingefügt. Die Formen und Abmessungen der Apparateile müssen genau den Angaben laut Fig. 9 entsprechen.

Der Kolben steht auf einem Asbesteller von 12 cm Durchmesser mit einem kreisförmigen Ausschnitt, Durchmesser 5 cm. Nach Arnold (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 23, 389; 1912) soll der Durchmesser des Ausschnittes 6,5 cm betragen. Das Erhitzen bzw. der Kühlwasserzufluß wird so geregelt, daß die 110 ccm in 19 bis 20 Minuten übergehen und mit einer Temperatur von 20 bis 23° abtropfen. Sind 110 ccm abdestilliert, so entfernt man die Vorlage, stellt an ihre Stelle einen 20 ccm-Meßzylinder unter den Kühler und löscht die Flamme. Das

Kölbchen mit dem Destillat wird ohne Umschütteln in 15° warmes Wasser gestellt und nach 5 Minuten Stehen leicht bewegt, damit die an der Kolbenwand haftenden Fettsäuretröpfchen in die Höhe steigen und sich an der Oberfläche sammeln; nach weiteren 10 Minuten Stehen wird das Kölbchen verschlossen und der Inhalt durch 4 bis 5 maliges Umkehren ohne Schütteln gemischt. Dann werden 100 ccm durch ein trockenes Filter von 8 cm Durchmesser filtriert. Läuft das Filtrat auch bei wiederholtem Filtrieren trüb ab, so schüttelt man mit ein wenig Kieselguhr, welche die geringe Menge von emulgierten festen Säuren aufnimmt, worauf man die Kieselguhr (durch ein 2. Filter) abfiltriert. Das Filtrat wird mit  $n/_{10}$ -Lauge titriert. Weiteres siehe Polenskezahl, S. 574.

Berechnung: Z. B. Einwage = 5 g; zur Neutralisation von 100 ccm des Destillats wurden 24,80 ccm  $n/_{10}$ -Lauge verbraucht.  
Daraus berechneter Verbrauch für 110 ccm = 27,28 ccm.  
Reichert - Meißlsche Zahl (R. M. Z.) = 27,28.

Anwendung und Auswertung. Die Reichert-Meißlsche Zahl dient vorwiegend zur Untersuchung von Speisefetten, insbesondere zur Prüfung oder zum Nachweis von Butter bzw. Butterfett. Genaue obere und untere Grenzen für die Reichert-Meißl-Zahlen der Fette, z. B. des Butterfettes, lassen sich nicht angeben, der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren und deren Eigenart ist von vielen Umständen: Rasse, Lactationsperiode, Körperbefinden, Viehhaltung, Weide- und Stallfütterung (bei dieser namentlich mit fetthaltigen Ölkuchen), Klima, Jahreszeit usw. abhängig. In Deutschland dürfte als Minimum die Zahl 24, als Maximum 34 anzusehen sein. Man kann daher mit Hilfe der Reichert - Meißlschen Zahl allein bloß größere Zusätze (über 20%) an fremden Fetten in der Butter mit Sicherheit feststellen. Aus diesem Grunde ist auch die Berechnung des Butterfettgehaltes einer Probe aus der Reichert - Meißl - Zahl auf Grund einer bestimmten Formel nicht statthaft. Genauere Angaben s. Abschnitt Speisefette, Butterfett. Größere Reichert-Meißl-Zahlen weisen nur Delphin- und Meerschweintran (S. 612) auf. Sonst enthalten nur die Fette der Cocosölgruppe und von Fettprodukten die oxydierten Öle nennenswerte Mengen flüchtiger Säuren und zeigen dementsprechend Reichert-Meißl-Zahlen, wie z. B. Cocosöle 6 bis 8,5, Palmkernöle 4 bis 6. Bei der Auswertung der Zahlen zur Identifizierung oder Reinheitsprüfung von Fetten ist selbstverständlich zu berücksichtigen, daß die Zahlen durch Verunreinigungen und Beimengungen flüchtiger Säuren oder deren Salze und Ester, insbesondere durch Zusätze von Triacetin, von Konservierungsmitteln wie Benzoesäure usw. erhöht werden.

### Die Polenskezahl.

Die Polenskezahl gibt an, wieviel Kubikzentimeter  $n/_{10}$ -Lauge erforderlich sind, um die flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren, die aus 5 g Substanz unter bestimmten Bedingungen erhalten werden,

zu neutralisieren. (Polenske, Arb. a. d. Gesundheitsamt 20, 545; 1904; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrsm. 7, 273; 1904).

Die Bestimmung wird im Anschluß an die der Reichert-Meißl'schen Zahl, Ausführungsform von Polenske, vorgenommen. Bei der Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl wird schon der größte Teil der überdestillierenden wasserunlöslichen Säuren (sogen. Polenske-Säuren) auf dem Filter gesammelt, ein Teil bleibt im 110 ccm-Meßkölbchen, ein Teil im Meßzylinder, in welchem man die letzten übergehenden Tropfen auffängt, ein wenig bleibt auch im Kühlrohr hängen. Die Konsistenz dieser unlöslichen Säuren ist zu beachten, sie gibt schon einen Anhaltspunkt; bei Butterfett sind die Polenskeäuren fest oder halbweich, bei Cocosfett klar-flüssig. Man wäscht zunächst die noch anhaftenden wasserlöslichen Säuren weg, indem man 15 ccm Wasser nacheinander erst durch das Kühlrohr laufen läßt, dann den Meßzylinder und das Meßkölbchen damit ausspült und sie zuletzt auf das Filter gießt. Hierauf sammelt man die unlöslichen Säuren folgendermaßen: Man spült dreimal mit je 15 ccm neutralem 90proz. Alkohol nacheinander das Kühlrohr, den Meßzylinder und das Meßkölbchen aus. Dabei lösen sich die Polenske-Säuren. Man filtriert die Lösung durch das Filter, auf welchem sich die Hauptmenge der Polenske-Säuren befindet, wobei man das Filter immer erst wieder auffüllt, wenn die vorhergehende Füllung vollkommen abgelaufen ist. Auf diese Weise werden die auf dem Trichter befindlichen Säuren vollständig gelöst. Das Filtrat wird mit  $\frac{2}{10}$ -Lauge titriert. (Mußte man zur Klärung des Filtrats mit Kieselguhr schütteln (s. S. 573), so extrahiert man auch das Guhr auf dem zweiten Filter mit 90proz. Alkohol und titriert die Lösung für sich. Der Alkaliverbrauch der von dem Guhr aufgenommenen festen Säuren betrug bei mehreren Versuchen übereinstimmend ungefähr 0,5 ccm.) Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge ist die Polenskezahl (übliche Abkürzung: Pol.-Z.).

Die Bestimmung gibt nur bei peinlichster Einhaltung aller Vorschriften richtige Werte. Z. B. erhält man bei Anwendung einer geringen Menge Fett eine viel höhere Polenske-Zahl als bei Anwendung von 5 g. Eine Kontrollanalyse mit reinem Schweinefett muß eine Polenske-Zahl nahe 0,5, keinesfalls über 0,65 geben.

Die Übereinstimmung von Doppelbestimmungen sei wenigstens annähernd

bei Werten	bis 2 :	10 %
„ „	von 2 „ 5 :	8 %
„ „	„ 5 „ 10 :	5 %
„ „	über 10 :	4 %

Auswertung. Die Polenskezahl wird vorwiegend bei der Untersuchung von Speisefetten bestimmt und dient hauptsächlich zum Nachweis bezw. zur Unterscheidung von Cocosfett und Palmkernöl. Die Polenske-Zahl von Cocosfett ist etwa 17 bis 18, von Palmkernöl 8,5 bis 11, die von Butterfett 1,5 bis 3,5, so daß sich schon Zusätze von 10% Cocosfett durch die Erhöhung der Polenske-Zahl bezw. durch

Änderung des Verhältnisses zwischen R.-M.-Z. und Pol.-Z. bemerkbar machen. (Weitere Angaben s. Abschnitt Speisefette.) Neuerdings wird die Bestimmung der Polenske-Zahl auch bei technischen Fetten und Fettsäuren, z. B. in der Seifenanalyse, zum Nachweis von Cocos- und Palmkernfett herangezogen.

### Die Jodzahl.

Die Jodzahl gibt an wieviel Halogen, berechnet als Prozente Jod, eine Substanz anzulagern vermag.

Die ungesättigten aliphatischen Säuren verbinden sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen<sup>1)</sup>, sehr leicht mit den Halogenen, indem sich an jede sogenannte Doppelbindung ein Molekül Halogen anlagert. Ebenso reagieren die Verbindungen mit Acetylenbindung, z. B. Stearolsäure. Chlor wirkt am energischsten, substituiert aber auch am stärksten, Brom lagert sich zwar genügend schnell ab, substituiert aber auch noch, Jod allein reagiert zu träge. Zur quantitativen Durchführung der Anlagerung unter möglichster Vermeidung gleichzeitiger Substitution eignen sich dagegen die Verbindungen der Halogene untereinander, am besten das Chlorjod. Man verwendet daher fast ausschließlich Lösungen desselben und zwar entweder nach der ursprünglichen Vorschrift von v. Hübl (Dinglers Polyt. Journ. 253, 281; 1884) eine alkoholische Lösung von Jod und Quecksilberchlorid, deren wirksamer Bestandteil wie Ephraim zeigte, Jodmonochlorid ist, oder die Lösungen von Chlorjod in Eisessig, die zuerst von Henriques (Chem. Rev. 5, 120; 1898) vorgeschlagen, von Wijs (Ber. 31, 750; 1898) in die analytische Praxis eingeführt wurde.

Bereitung der Halogenlösungen. 1. v. Hüblsche Jodlösung. Man löst einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm reinem, aldehydfreiem 95 proz. Alkohol. Die Lösungen werden getrennt aufbewahrt und, nach Maßgabe des Bedarfs, bloß Anteile im Verhältnis 1 : 1 vermischt. Die Gesamtlösung soll erst 48 Stunden nach dem Vermischen verwendet werden. (Nach der ursprünglichen Vorschrift werden die Teillösungen sofort vereinigt; die Gesamtlösung darf nach 24 Stunden verwendet werden.) Die Hüblsche Lösung ist anfangs ungefähr  $\frac{1}{5}$  normal, der Titer geht aber sehr rasch zurück. Die Lösung darf nur so lange benützt werden, als der Titer noch wenigstens  $\frac{1}{7}$  normal ist, d. h. 25 ccm Lösung etwa 35 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Thio-sulfatlösung verbrauchen.

2. Wijssche Jodlösung. Zur Herstellung einer fünftelnormalen JCl-Lösung muß man 7,8 g Jodtrichlorid und 8,5 g Jod in einem Liter reinem, wasserfreiem Eisessig lösen. Nachdem das käufliche Jodtrichlorid ein wenig Jodmonochlorid enthält, sollte man davon etwas mehr und dafür entsprechend weniger Jod nehmen, es ist aber zur Ver-

<sup>1)</sup> Ungesättigte Säuren, welche die Lückenbindung in  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung enthalten wie die 2,3-Ölsäure, addieren kaum 10% der theoretisch berechneten Menge Halogen (Ponzo und Gastaldi, Gazz. chim. 42, 92; 1912);  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigte Säuren wie 3,4-Ölsäure etwa ein Fünftel,  $\gamma$ ,  $\delta$ -ungesättigte Säuren etwa ein Viertel der theoretischen Menge (Eckert und Haller, Monatsh. 34, 1815; 1913).

meidung von Substitutionsreaktionen vorteilhafter, wenn die Lösung einen kleinen Überschuß an Jod, am besten 2%, enthält. In Ermangelung von Jodtrichlorid kann man auch die entsprechende Menge (rund 13 g) Jod in Eisessig lösen und Chlor einleiten, bis sich der Titer verdoppelt hat. Die Lösung ist sofort verwendbar und bleibt monatelang unverändert.

**Ausführung der Bestimmung.** Man wägt die Proben in kleinen becherförmigen Gläschen von 5 bis 10 mm Durchmesser und 10 bis 15 mm Höhe ein. Von stark trocknenden Ölen nimmt man 0,1 bis 0,2 g, von festen Fetten 0,8 bis 1 g, von halbtrocknenden Ölen eine dazwischenliegende Menge. Die Gläschen werden in 300 ccm bis 500 ccm fassende Flaschen mit gut passenden eingeschliffenen Stopfen, die man mit Jodkaliumlösung anfeuchtet, gleiten (nicht fallen) gelassen und etwa 10 ccm — nötigenfalls auch mehr — säurefreier Tetrachlorkohlstoff zugesetzt. Hierauf läßt man aus einer Pipette oder besser aus einer Nachfüllbürette mit automatischer Einstellung 25 ccm Jodlösung zufließen. Die Menge der Jodlösung ist so zu bemessen, daß wenigstens die Hälfte des Halogens unverbraucht bleibt. Sollte sich die Reaktionsmischung in kurzer Zeit stark entfärben, so muß deshalb nochmals Jodlösung zugesetzt werden. Bei Verwendung Hüblscher Lösung wird gleichzeitig, bei Wijsscher Lösung ab und zu, ein Blindversuch angesetzt, indem dieselbe Menge Jodlösung und dieselbe Menge Lösungsmittel in eine Titrierflasche eingebracht werden. Der Inhalt der Flaschen wird durch vorsichtiges Schwenken (nicht Schütteln) vermischt; dann werden die Flaschen während der gewollten Reaktionszeit bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehengelassen. Die Hüblsche Lösung erfordert wenigstens 6- bis 12stündige Einwirkungsdauer, die bei trocknenden Ölen und Tranen auf 18 Stunden ausgedehnt wird; bei Wijsscher Lösung genügt für Substanzen, deren Jodzahl unter 100 liegt, viertel- bis halbstündige Einwirkung, bei anderen 1, höchstens 2 Stunden Stehenlassen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit setzt man 20 ccm einer 10proz. Lösung von reinem, jodatfreien Jodkalium und nach Durchschütteln ca. 300 ccm Wasser zu (bei Verwendung Hüblscher Lösung scheidet sich manchmal ein roter Niederschlag von Quecksilberjodid aus, der durch einen weiteren Jodkaliumzusatz gelöst werden muß). Hierauf wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, deren Titer wie üblich gegen Jod (s. Bd. I, S. 164) oder Kaliumbichromat gestellt ist, zurücktitriert. Man läßt unter Umschwenken solange Thiosulfatlösung zufließen, bis die wässrige Flüssigkeit und die Öllösung nur mehr ganz schwach gefärbt sind. Dann wird ein wenig Stärke- oder Jodzinkstärkelösung zugesetzt und vorsichtig auf farblos titriert. In derselben Weise wird der blinde Versuch austitriert. Die Differenz der beim Austitrieren des Hauptversuches und des blinden Versuches verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, multipliziert mit dem Jodtiter derselben, ergibt die verbrauchte Halogenmenge, ausgedrückt in Grammen Jod, die auf Prozente der eingewogenen Substanzmenge umgerechnet werden.

Beispiel: 0,6140 g Talg werden mit 25 ccm Wijsscher Lösung reagieren gelassen;

zum Ausitrieren des Blindversuchs verbraucht 50,55 ccm Thiosulfatlösung  
zum Ausitrieren der Analyse . . . . . 33,25 ccm „

Differenz: 18,30 ccm Thiosulfatlösung.

1 ccm Thiosulfatlösung = 0,012 58 g Jod,  
18,3 ccm „ = 0,230 21 g „

$$\text{Jodzahl} = \frac{0,23021 \cdot 100}{0,6140} = 37,50.$$

Fehlerquellen. Die Bestimmung mittels Wijsscher Lösung hat nur den Nachteil, daß sie auf hydroaromatische Verbindungen wie die Harzsäuren und namentlich auf Verbindungen mit alkoholischen Hydroxylgruppen, wie die Sterine, substituierend wirkt, so daß häufig zu hohe Werte erhalten werden. Die Hüblsche Lösung hat viele Mängel: Umständliche Herstellung, große Unbeständigkeit, auch sind die nach Hübl erhaltenen Jodzahlen gewöhnlich zu niedrig, meistens um 1 bis 2 Einheiten, manchmal, besonders bei Verwendung zu alter Lösungen, beträchtlich mehr. Die Jodzahlen fallen nicht nur bei zu kurzer, sondern auch bei zu langer Einwirkung der Lösung falsch aus; ein allgemein gültiges Optimum der Reaktionszeit läßt sich nicht feststellen. Trotzdem kann die Hüblsche Lösung vorläufig noch nicht völlig entbehrt werden, weil die in der Sammel-literatur angegebenen Jodzahlen von Fetten vielfach mit Hüblscher Lösung bestimmt wurden, so daß man zum Zwecke der Identifizierung, zu Vergleichszwecken, ebenfalls die Vorschrift von Hübl einhalten muß; übrigens ist sie auch für die zolltechnische Untersuchung fetter Öle vorgeschrieben.

Große Fehler können nur infolge von Substitutionsreaktionen (s. oben) auftreten. Liegt die Möglichkeit solcher Reaktionen vor, insbesondere bei unbekanntem Substanzen, so genügt deshalb nicht die Jodzahlbestimmung; es muß nach Schweitzer und Lungwitz (Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 245; 1895) oder nach Meigen und Winogradoff (ebenda 27, 241; 1914) auch die Halogenmenge, die etwa durch Substitution verbraucht wurde, bestimmt und vom Gesamthalogenverbrauch abgezogen werden. Die Differenz ergibt die Prozentmenge des angelagerten Halogens, die genaue Jodzahl.

Auswertung. Für ungesättigte Verbindungen ist die Jodzahlbestimmung das sicherste und unerläßliche Kriterium der Reinheit. Man berechnet die theoretische Jodzahl einer Verbindung, indem man das Molekulargewicht des Jods mit 100 und mit der Anzahl der Doppelbindungen multipliziert und das Produkt durch das Molekulargewicht der Verbindung dividiert. Z. B. für Ölsäure:

$$\text{Jodzahl} = \frac{253,84 \cdot 100 \cdot 1}{282,27} = 89,93.$$

In der praktischen Fettanalyse ist die Jodzahl von größter Bedeutung, einerseits um Fette von bekannter Art auf Reinheit zu prüfen, andererseits um Fette und Fettprodukte zu identifizieren oder wenigstens zu klassifizieren. Aus der Höhe der Jodzahl eines Öles kann man

einigermaßen auf seine Fähigkeit zu trocknen schließen. Vegetabilische Öle von der Jodzahl 200 bis etwa 130 herab, wie Leinöl, Perillaöl usw., sind trocknende Öle; liegt die Jodzahl ungefähr zwischen 130 und 100, wie z. B. beim Sesamöl, Baumwollsamöl usw., so bezeichnet man das Öl als halb- oder schwachtrocknend; Öle mit Jodzahlen unter 95 bis 100 trocknen nicht. Auch die festen Fette werden nach der Höhe der Jodzahl in Gruppen oder Untergruppen eingeteilt. — Im allgemeinen weisen die flüssigen Fette der Seetiere bedeutend höhere Jodzahlen (etwa 100 bis 170) auf als die der Landtiere (meistens unter 80), so daß auch bei den animalischen Ölen eine Unterscheidung auf Grund der Jodzahl bis zu einem gewissen Grade möglich ist.

Bei der Auswertung der Jodzahlen zum Zwecke der Identifizierung ist der Zustand des untersuchten Fettes, die Art der Gewinnung, der Reinigung, die etwaige Vorbehandlung, das Alter usw. zu berücksichtigen. So zeigen oft extrahierte Öle niedrigere Jodzahlen als die aus den gleichen Samen gepreßten Öle, weil die Entölung der Samen durch Extraktion vollständiger ist, und auch die höher schmelzenden Glyceride der gesättigten Fettsäuren praktisch quantitativ extrahiert werden. — Der Spaltungsgrad ist von Einfluß, indem freie Fettsäuren höhere Jodzahlen aufweisen als die entsprechenden Glyceride. Man vergleiche deshalb nur Fette von gleichem Säuregrad oder rechne die Jodzahl eines sauren Fettes auf die des neutralen Fettes um (vgl. bei Verseifungszahl, S. 565).

Durch einen höheren Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen wird die Jodzahl eines Öles gewöhnlich erniedrigt. Von den natürlichen unverseifbaren Begleitstoffen der Fette zeigen die Sterine Hübische Jodzahlen die unter 100, und Wijsche Jodzahlen, die wenig über 100 liegen, die Kohlenwasserstoffe noch niedrigere Zahlen; es gibt aber auch Ausnahmen für stark ungesättigte Begleitstoffe, z. B. in Lorbeeröl. Die Jodzahlen unverseifbarer Bestandteile, die als Verunreinigungen (z. B. Extraktionsmittel) oder absichtliche Zusätze im Öl enthalten sein können, sind sehr klein, häufig Null, erniedrigen die Jodzahl des Öles also noch mehr. Andere Fremdstoffe, wie z. B. in Firnissen die Salze oder Seifen von Schwermetallen, beeinflussen die Jodzahl ebenfalls, aber nicht sehr wesentlich.

Ältere Öle können wesentlich niedrigere Jodzahlen aufweisen als sie im frischen Zustande zeigen, wenn sie beim Lagern dem Einfluß von Licht und Luft ausgesetzt sind; sie werden ein wenig oxydiert, die trocknenden Öle natürlich am meisten, die nichttrocknenden am geringsten. Durch eine absichtliche, weitgehende Oxydation wird die Jodzahl eines Öles selbstverständlich bedeutend erniedrigt, gewöhnlich auf einen Bruchteil des Anfangswertes. Bei der Untersuchung solcher (geblasener) Öle können superoxydartige Verbindungen, die Jodwasserstoff zu Jod oxydieren, fehlerhafte Jodzahlen bedingen. — Die Polymerisation trocknender Öle, bei der die Jodzahl ebenfalls außerordentlich erniedrigt wird, kommt als Fehlerquelle bei der Auswertung kaum in Betracht, weil polymerisierte Öle auf Grund ihrer Beschaffenheit als solche kenntlich sind. — Bei Bestimmung der Jodzahl von Fettsäuren

ist zu beachten, daß durch längeres Erhitzen, sowie Abkochen, die Jodzahl infolge von Kondensationsprozessen (Bildung von Estoliden) sinken kann. — Über die „Innere Jodzahl“ s. S. 592.

	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Jodzahl
$C_nH_{2n-2}O_2$	$C_{11}H_{20}O_2$	184,16	137,81
	$C_{14}H_{26}O_2$	226,21	112,21
	$C_{16}H_{30}O_2$	254,24	99,84
	$C_{17}H_{32}O_2$	268,26	93,88
	$C_{18}H_{34}O_2$	282,27	89,93
	$C_{19}H_{36}O_2$	296,29	85,67
	$C_{20}H_{38}O_2$	310,30	81,81
	$C_{21}H_{40}O_2$	324,32	78,27
	$C_{22}H_{42}O_2$	338,34	75,03
	$C_nH_{2n-4}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$	280,25
$C_nH_{2n-6}O_2$	$C_{18}H_{30}O_2$	278,24	273,70
$C_nH_{2n-8}O_2$	$C_{18}H_{28}O_2$	276,22	367,60
	$C_{20}H_{32}O_2$	304,26	333,71
$C_nH_{2n-10}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$	302,24	419,86
	$C_{21}H_{32}O_2$	316,26	401,25
	$C_{22}H_{34}O_2$	330,27	384,23
Squalen	$C_{30}H_{50}$	410,40	309,21

### Die Hexabromidzahl.

Die Hexabromidzahl gibt an, welche Menge Hexabromstearinsäure unter bestimmten Bedingungen aus 100 g Fettsäuren erhalten werden. Sie ist ein Maß für den Gehalt der Öle an Linolensäure. Die Methode wurde auf Grund des Hazuraschen Bromierungsverfahrens von Hehner und Mitchell (Analyst, 23, 313; 1898) ausgearbeitet und von Eibner und Muggenthaler (Chem. Centralbl. 1913, I, 567) verfeinert.

**Abscheidung der Fettsäuren:** 3 Proben von je 3,5 g Öl werden mit je 45 ccm  $\frac{n}{2}$ -alkoholischer Kalilauge vorsichtig verseift, die Seifenlösungen eingedampft und die Trockenrückstände in je 50 ccm warmem Wasser gelöst, wobei man immer das Waschwasser der einen Schale zum Lösen der Seife in der nächsten Schale verwendet. Die vereinigten Lösungen (höchstens 180 ccm) werden noch lauwarm in einen Scheidetrichter gespült, nach dem Abkühlen mit 20 ccm  $\frac{n}{5}$ -Schwefelsäure zersetzt, 100 ccm Äther zugegeben und ausgeschüttelt. Die nach dem Absitzen abgelassene wässrige Schicht wird nochmals mit 40 ccm ausgeäthert, die Ätherauszüge werden vereinigt und mit 70 g entwässertem Natriumsulfat wenigstens 4 bis 5 Stunden getrocknet. Man filtriert die Lösung, destilliert den Äther ab, wäscht das Glaubersalz 5 bis 6 mal mit je 100 ccm Äther und destilliert den Waschäther aus dem gleichen Kolben ab. Aus dem Rückstand vertreibt man die letzten Ätherreste durch zweistündiges Einleiten von Wasserstoff bei Wasserbadwärme, evakuiert den Kolben und wägt bis zum konstanten Gewicht. Die Fettsäuren (9 bis 10 g) werden mit trockenem Äther auf 100 ccm gelöst.

**Bromierung.** 20 ccm der ätherischen Fettsäurenlösung werden in einem weithalsigen 100 ccm-Erlenmeyer auf  $-10^\circ$  abgekühlt,

dann läßt man 0,5 ccm Brom in Tropfen, hierauf noch 0,5 ccm Brom in Doppeltropfen an der Wand des Kölbchens einfließen und schüttelt nach jedem Zusatz um. Die Bromierung muß mindestens eine halbe Stunde dauern, dann schüttelt man noch 2 Minuten lang um, verkorkt und läßt 2 Stunden bei  $-5$  bis  $-10^{\circ}$  stehen. Die Ätherlösung wird vom Niederschlag vorsichtig durch ein bei  $110^{\circ}$  getrocknetes Asbestsiebröhrchen nach Daniel abdekantiert, der Niederschlag mit 5 ccm auf  $-10^{\circ}$  abgekühltem Äther aufgeschüttelt, wieder absitzen gelassen und dekantiert, hierauf mit 5 ccm kaltem Äther auf das Filter geschlämmt und dreimal mit 5 ccm nachgewaschen, wobei der Niederschlag zeitweilig mit einem Glasstäbchen aufgerührt wird. Es ist zu beachten, daß das Filter nie trocken werde. Man saugt hierauf eine Minute lang scharf ab, trocknet das Röhrchen 2 Stunden bei 80 bis  $85^{\circ}$  und wägt. Statt zu filtrieren kann man auch zentrifugieren. Die ausgewogene Menge wird auf 100 g Fettsäuren bezogen. Die Hexabromide müssen rein weiß sein und bei 177 bis  $178^{\circ}$  schmelzen. (Bei 200 bis  $210^{\circ}$  schwärzen sich die Hexabromide, was die Gegenwart von Octobromiden vortäuschen kann). Zur Kontrolle prüft man auf die vollständige Löslichkeit in siedendem Benzol und bestimmt allenfalls den Bromgehalt; Theorie = 63,3% Brom. Die Ausführung ist sehr umständlich, gibt aber viel genauere, höhere Werte als die anderen Vorschriften. Durch Multiplizieren der Hexabromidzahl mit dem Faktor 0,367 ergeben sich die Procente Linolensäure.

#### Hexabromidzahlen (Höchstwerte):

Baltisches Leinöl . . . . .	59,1	entsprechend	21,7%	Linolensäure
La Plata-Leinöl . . . . .	54,3	„	19,9%	„
Perillaöl . . . . .	64,1	„	23,9%	„
Sojabohnenöl . . . . .	7,8	„	2,9%	„
Rüböl . . . . .	7,6	„	2,8%	„
Mohnöl, Holzöl . . . . .	0,0			

Die Hexabromidzahl ist nur für frische Öle der Leinölgruppe charakteristisch, beim Erhitzen der Öle geht sie infolge Polymerisation der Linolensäure schnell zurück und sinkt schließlich auf Null.

Die sonst noch vorgeschlagenen „Kennzahlen“ wie die Silberzahl, Caprylsäurezahl, Shrewsbury-Knappzahl, Destillatzahl, Differenzzahl, Wasserstoffzahl, Thermalzahl, Oxydationszahl u. a. m. sind von geringerer Bedeutung. In der technischen Analyse werden die einen nur in bestimmten Fällen, wie bei der Untersuchung von Speisefetten, die anderen überhaupt nicht angewendet. Die Crismerzahl ist bei der Löslichkeitsbestimmung (S. 557) beschrieben.

#### Bestimmung und Untersuchung der Gruppen von Fettbestandteilen:

- Freie Fettsäuren.
- Neutralfett.
- Glycerin.
- Unverseifbare Bestandteile.
- Gesamtfettsäuren.

**Bestimmung der freien Fettsäuren.**

Man berechnet den Prozentgehalt, wie S. 561 angegeben, aus der Säurezahl des Fettes und der Neutralisationszahl der Gesamtfettsäuren nach der Formel  $\frac{100 S}{N}$ . Enthalten diese Oxyfettsäuren, die sich anhydrieren und deshalb zu niedrige Neutralisationszahlen geben können, so setzt man in die Formel an Stelle von  $N$  besser die Verseifungszahl der Fettsäuren ein. (S. a. Abschnitt Technische Fettsäuren, S. 657.)

**Bestimmung des Neutralfettgehaltes.**

Der Prozentgehalt an Neutralfett ergibt sich natürlich durch Abziehen der Prozente freier Fettsäuren von 100. Die direkte Bestimmung durch Neutralisieren des sauren Fettes, Auswaschen der Seifen mit Wasser und Wägen des entsäuerten Fettes ist nicht üblich. Ein Fett ist im allgemeinen um so wertvoller, je weniger freie Fettsäuren es enthält, es ist aber zu berücksichtigen, daß im Neutralfett auch die gesamten unverseifbaren Bestandteile enthalten sind. Erst die Differenz von Neutralfett und Unverseifbarem, die bei Abwesenheit anderer Ester (auch innerer Ester) den Gehalt an Glyceriden darstellt, ist für die Bewertung maßgebend. (Vgl. Abschnitt Technische Fettsäuren, S. 658.)

**Bestimmung des Glyceringehaltes.**

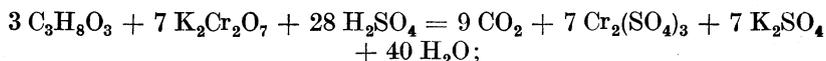
Qualitativer Nachweis. Am sichersten ist die Akroleinprobe. Man erhitzt die Substanz selbst oder den nach Verseifen derselben, Abscheiden der Fettsäuren mit Mineralsäure (s. S. 531) und Eindampfen der wässerigen Lösung erhaltenen Rückstand im Reagensglas (kleine Mengen im Glühröhrchen) mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat bis zum lebhaften Aufschäumen. Bei Gegenwart von Glycerin bzw. Glyceriden tritt der unverkennbare, stark stechende und zu Tränen reizende Akroleingeruch auf. Schärfer ist der Nachweis, wenn man 1 g Substanz mit 10 g Sand erhitzt und die Dämpfe in 3 ccm Schiffisches Reagens (220 ccm gesättigte  $\text{SO}_2$ -Lösung + 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure + 30 ccm 0,1 proz. Fuchsinlösung) einleitet, die bald rot werdende Lösung 15 Minuten im Wasserbad erwärmt und 5 Minuten abkühlen läßt. Akrolein bewirkt eine indigoblaue Färbung. Das Akrolein reduziert ferner ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und gibt mit Piperidin und Nitroprussidnatrium eine Blaufärbung; mit Eiweißlösungen, die „nitrose Salzsäure“ enthalten, gibt es beim Erwärmen auf  $50^\circ$  eine Grünfärbung, die, wenn die Akroleinkonzentration kleiner als 0,2% ist, später nach blau umschlägt; Hydracrylaldehyd gibt zwar auch eine Grünfärbung, aber in Konzentrationen unter 1% eine Rosafärbung.

Quantitative Bestimmung. Enthält das Fett keine anderen Ester als Triglyceride, so läßt sich der Prozentgehalt an Glycerin  $G$  aus der Esterzahl  $E$  auf Grund der Relation  $\frac{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}{3 \text{ KOH}} = \frac{92,06}{168,32} = 0,5470$  nach der Formel  $G = 0,547 E$  berechnen. Nachdem aber die Fette

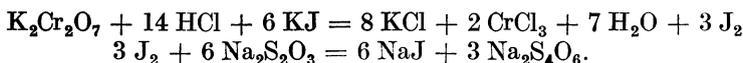
Mono- und Diglyceride sowie andere Ester (bei gewissen Seetierölen Ester von Wachsalkoholen, innere Ester bei geblasenen Ölen usw.) enthalten können, ist diese früher vielfach übliche indirekte Glycerinbestimmung nicht allgemein anwendbar.

Abgesehen von der sehr genauen, aber in der technischen Analyse kaum verwendeten Jodidmethode (Zeisel und Fanto, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 413; 1903), ist am zuverlässigsten die ursprünglich von Hehner und Legler (Journ. Soc. Chem. Ind. **8**, 16; 1889) ausgearbeitete, von Braun (Chem. Ztg. **29**, 763; 1905) modifizierte und insbesondere von Steinfels (Seifensiederztg. **41**, 1257; 1914, und **42**, 721; 1915) verfeinerte Bichromatmethode. Sie wird in wenig voneinander abweichenden Ausführungsformen vom Internationalen Komitee zur Festsetzung einheitlicher Methoden zur Glycerinbestimmung und anderen offiziellen Stellen empfohlen.

Prinzip. Das Fett wird verseift, die Fettsäuren abgeschieden, die Glycerinlösung gereinigt und ihr Gehalt oxydimetrisch bestimmt; das Glycerin wird in saurer Lösung von Chromsäure vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Bruttogleichung:



der Überschuß des Oxydationsmittels wird zurückgemessen:



Vorbereitung der Probe. Man verseift etwa 20 g Fett (genau gewogen) mit alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol, löst die Seife in etwa 200 ccm Wasser, zersetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure und filtriert die Fettsäuren ab; das Filtrat wird in einen 250 ccm-Meßkolben gespült (nötigenfalls filtriert und nachgewaschen) und mit einer Aufschlammung von Silbercarbonat (aus 140 ccm 0,5 proz. Silbersulfatlösung durch Fällen mit 5 ccm Sodalösung und zweimaliges Dekantieren bereitet) versetzt. Man schüttelt wiederholt um und setzt nach 10 Minuten carbonatfreie basische Bleilösung vorsichtig zu (dargestellt durch einstündiges Kochen von 1 l 10 proz. Bleiacetatlösung mit 100 g Bleioxyd, abkühlen und filtrieren), bis kein weiterer Tropfen einen Niederschlag erzeugt und füllt auf 250 ccm auf. Zur Kompensierung des Volumens der Silber- und Bleisalze läßt man noch aus einer Bürette 0,15 ccm plus je 0,15 ccm Wasser für je 10 ccm verbrauchter Bleilösung zufließen, schüttelt kräftig um und filtriert nach 10 Minuten durch ein trockenes Filter. Die ersten, oft noch trüben Anteile werden verworfen, vom klaren Filtrat pipettiert man 25 ccm (=  $\frac{1}{10}$  der Einwage) in einen (mit Bichromatschwefelsäure gereinigten) 250 bis 300 ccm fassenden Erlenmeyer und setzt zur Ausfällung von Silber- und Bleispuren je einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 10 proz. Kochsalzlösung zu.

Titerlösungen. 74,564 g reinstes, bei 110° bis 120° in reiner Luft getrocknetes Kaliumbichromat und 150 ccm Schwefelsäure vom spez.

Gew. 1,84 werden bei genau 15° zum wahren Liter  $E + \frac{15^\circ}{4^\circ}$  gelöst.

Etwa 95 bis 100 g reines Natriumthiosulfat werden auf 5 l gelöst und 1 bis 2 Wochen, vor Kohlendioxydzutritt geschützt, aufbewahrt. Zur Einstellung der Thiosulfatlösung werden 25 ccm-Normalmeßkölbchen mit der vorher genau auf 15° C gebrachten Bichromatlösung gefüllt, jedes Kölbchen in einen 250- bis 300-ccm-Erlenmeyerkolben entleert und mit 25 ccm Wasser, dann mit 50 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,230 nachgespült<sup>1)</sup>. Man bedeckt den Erlenmeyerkolben durch Einsetzen eines kleinen Trichters und erhitzt ihn 2 Stunden im (nicht auf dem) siedenden Wasserbad. Nach einiger Abkühlung spült man in einen 500 ccm-Meßkolben und füllt nach völligem Erkalten auf. Nun löst man in einem Becherglas 2 g Jodkalium in 20 ccm Salzsäure 1 : 2, pipettiert dazu 50 ccm aus dem 500 ccm-Kolben und titriert unter lebhaftem Rühren mit der Thiosulfatlösung. Man korrigiert die Thiosulfatlösung durch Zusatz kohlenstofffreien Wassers, bis bei der nächsten Titration genau 50 ccm verbraucht werden. Bei sehr genauem Arbeiten muß man die Thiosulfatlösung auf 15° C halten oder das abgelesene Volumen mittels der Schlósserschen Tabellen für zehntelnormale Lösungen auf diese Normaltemperatur korrigieren (vgl. Bd. I, S. 73).

50 ccm Thiosulfatlösung entsprechen 2,5 ccm Bichromatlösung;

1000 ccm Bichromatlösung = 74,564 g  $K_2Cr_2O_7$  oxydieren 10,000 g Glycerin,

1 ccm Bichromatlösung = 0,0100 g Glycerin,

1 ccm Thiosulfat = 0,0005 g Glycerin.

Die Thiosulfatlösung kann selbstverständlich auch in der sonst üblichen Weise mit Jod eingestellt und mit dieser Lösung die Bichromatlösung gestellt werden. Man kann auch die gebräuchliche zehntelnormale Lösung anwenden; von dieser entspricht 1 ccm = 0,6575 mg Glycerin.

Oxydation des Glycerins. 25 ccm der vorbereiteten Lösung werden mit 25 ccm Bichromatlösung und 50 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,230 im Erlenmeyerkolben vermischt, wie bei der Titerstellung 2 Stunden erhitzt, die Lösung auf 500 ccm gebracht und 50 ccm hiervon mit Thiosulfat zurücktitriert. Daneben wird ein blinder Versuch (bzw. die Titerstellung) mit 25 ccm Bichromatlösung + 25 ccm Wasser + 50 ccm Schwefelsäure ausgeführt. (Wenn eine Genauigkeit von 0,1 bis 0,2% genügt, ist nicht jedesmal ein blinder Versuch nötig. Sehr praktisch ist der Vorschlag von Steinfels, eine größere Zahl 25-ccm-Meßkölbchen, die bei genau 15° mit Bichromatlösung gefüllt wurden, vorrätig zu halten. Dann erspart man jedesmal den Temperatenausgleich auf 15° abzuwarten oder die Temperaturkorrektur anzubringen.)

Berechnung. Die Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfat multipliziert mit 0,0005 gibt die Gramme Glycerin im zurücktitrierten aliquoten Teil; also ist in den gesamten 25 ccm oxydierter Glycerinlösung die zehnfache-, in der Einwaage die hundertfache Menge enthalten. — Die Bichromatmethode ist bei richtiger Handhabung zuverlässiger als die anderen titrimetrischen Bestimmungsmethoden.

<sup>1)</sup> Steinfels schreibt a. a. O. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,175 vor. Kellner zeigte dagegen (Zeitschr. D. Öl- und Fettind. 41, 751; 1921) neuerlich, daß die Säure mindestens das spez. Gew. 1,23 zeigen muß.

Die Methoden, nach welchen das Glycerin nicht erst abgeschieden, sondern direkt in ein Derivat wie Natriumglycerat (Bull, Chem. Ztg. 24, 845; 1900 und 40, 690; 1916) oder Isopropyljodid (Willstätter und Madinaveitia, Ber. 45, 2825; 1912) übergeführt wird sind empfehlenswert, haben sich aber in der technischen Analyse noch nicht eingebürgert.

### Bestimmung des Unverseifbaren.

Unter Unverseifbarem versteht man die Gesamtmenge der nicht-sauren, in Wasser unlöslichen, aber in Fettlösungsmitteln löslichen Bestandteile und Beimengungen des Fettes.

**Qualitative Prüfung.** Nach Holde (Mitt. Techn. Vers.-Anst. Berlin 7, 75) werden 3 bis 4 Tropfen Öl mit der Lösung eines erbsengroßen Stückes Kaliumhydroxyd in 5 ccm absolutem Alkohol eine Minute gekocht und darauf 3 bis 4 ccm Wasser zugesetzt. Bei Gegenwart von mehr als 1% Unverseifbarem entsteht eine Trübung.

**Quantitative Bestimmung in Fetten.** Das Fett wird verseift, die Seifenlösung mit Äther oder Petroläther extrahiert, aus den vereinigten Auszügen das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand gewogen. Von den zahlreichen Ausführungsformen dieser Methode ist, besonders für Fette die größere Mengen der schwerlöslichen Sterine oder ähnliche Begleitstoffe enthalten, das Verfahren nach Hönig und Spitz, in der verfeinerten Ausführungsform von Schicht und Halpern (Chem. Ztg. 31, 279; 1907) am zuverlässigsten.

Etwa 5 g Fett werden mit 25 ccm absolutem Alkohol und einer Lösung von 3 g festem Ätzkali in möglichst wenig Wasser eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Seifenlösung nach dem Vorgange von Wolfbauer mit 25 ccm 10proz. Chlorkaliumlösung versetzt und viermal mit je 200 ccm Petroläther (Siedegrenze 60°) ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge werden ungewaschen eingengt, der Rückstand wird in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, unter Zusatz von etwas Phenolphthalein mit Normallauge schwach alkalisch gemacht, worauf man die Flüssigkeit durch Zusatz von 25 ccm 10proz. Chlorkaliumlösung verdünnt und mit 200 ccm Petroläther ausschüttelt. Zur Entfernung der letzten Reste Seife aus der Petrolätherlösung wird sie noch einigemal mit je 100 ccm 50proz. Alkohol gewaschen. Die Waschwässer werden nacheinander mit 100 ccm Petroläther ausgeschüttelt, wozu man immer denselben Petroläther verwenden kann. Nachdem man zum Schlusse auch diese Lösung mit dem Waschkohol gewaschen hat, vereinigt man die Petrolätherauszüge, engt sie im gewogenen Kölbchen ein und trocknet bis zur Gewichtskonstanz.

Die angegebene Menge Petroläther genügt, um auch aus stark sterinhaltigen Fetten, wenn nicht mehr als 5 g eingewogen werden, das Unverseifbare vollständig zu extrahieren. (Bei Fetten mit wenig Unverseifbarem genügt es sogar, zur ersten Ausschüttlung 100 ccm, zur zweiten 50 ccm Petroläther zu verwenden und höchstens ein drittes- und ein viertesmal mit je 25 ccm auszuschütteln.) Für alle Fälle ist es ratsam, die ausgeschüttelte Seifenlösung bis zum Wägen des Unverseifbaren aufzubewahren und, falls mehr als 5% gefunden werden, nochmals

zu extrahieren. Zur Kontrolle verascht man das Unverseifbare nach dem Wägen und überzeugt sich, daß es seifenfrei ist.

Hat man keinen einwandfreien Petroläther, so wird Äthyläther verwendet. Dann darf aber die Seifenlösung höchstens 20% Alkohol enthalten, weil sie sonst zu viel Äther löst. Andererseits nimmt auch die Ätherlösung merkliche Mengen Seife auf. Zur Ausschaltung des dadurch bedingten Fehlers nimmt man nach dem Vorschlage Davidsohns (Chem. Umschau **23**, 130; 1916, vgl. Twitchell, Chem. Centralbl. **1915**, I, 1284) den Ätherextrakt nach dem Trocknen und Wägen mit Wasser auf, setzt Methyloorange zu und titriert das Alkali der Seife direkt mit  $\frac{1}{10}$ -Säure; für je 1 ccm verbrauchter Säure zieht man 33,8 mg vom Gewicht des Unverseifbaren ab. (Bei dieser Umrechnung wird das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren mit rund 300 angenommen. Um genauer zu korrigieren, kann man selbstverständlich an Stelle des Faktors 33,8 den aus dem jeweilig experimentell bestimmten Molekulargewicht der Fettsäuren bzw. ihrer Kalisalze berechneten Faktor einsetzen.) — Über die genaue Ausführung der Äthermethode siehe insbesondere Fahrion, Chem. Umschau **27**, 133, 146; 1920.

**Bestimmung in Wachsen:** Auf Wachse kann die beschriebene Methode nicht angewendet werden, weil die Kalisalze ihrer Säuren in Wasser oder verdünntem Alkohol zu wenig löslich sind und auch die Wachsalkohole nur sehr schwer in das Lösungsmittel gehen. Nach Donath (Dinglers Polyt. Journ. **208**, 305) verseift man das Wachs mit alkoholischer Lauge — nötigenfalls wird Amylalkohol verwendet oder Xylol zugesetzt —, neutralisiert nach Zusatz von Phenolphthalein mit Essigsäure und fällt bei etwa 60° unter intensivem Rühren mit Calcium- oder Bariumchlorid. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, mit Sand vermischt und im Soxhletapparat mit Petroläther oder mit Aceton extrahiert. Dieses Verfahren muß auch angewendet werden, wenn die Kaliseifen zwar wasserlöslich, aber wie z. B. beim Wollwachs auch in Petroläther löslich sind.

Der Gehalt an Unverseifbarem ist bei den meisten natürlichen Fetten sehr gering und nicht charakteristisch; manche Fette wie gewisse Trane, Abfallfette usw. enthalten aber große Mengen unverseifbarer Bestandteile bzw. Beimengungen.

Über die Untersuchung des Unverseifbaren, sowie Nachweis und Bestimmung einzelner Bestandteile desselben, siehe S. 599 bis 605).

### Bestimmung der Gesamtfettsäuren.

Bei der Untersuchung von Fetten die wenig oder gar keine wasserlöslichen Säuren enthalten, begnügt man sich in der Regel damit, die Hehnerzahl zu bestimmen. Zieht man von derselben den Prozentgehalt an Unverseifbarem ab, so ergibt sich der Prozentgehalt an (unlöslichen) Fettsäuren.

Die genaue Bestimmung der Gesamtmenge an Fettsäuren, insbesondere bei Fetten die Säuren von niedrigem Molekulargewicht enthalten, verbindet man am besten mit der Bestimmung des Unverseifbaren. Nachdem das Fett, wie oben angegeben, verseift und das Unverseif-

bare ausgeschüttelt wurde, säuert man die alkalische Seifenlösung an, schüttelt mehrmals mit Äther aus und wäscht die vereinigten ätherischen Auszüge mit möglichst wenig Wasser, z. B. dreimal mit je  $\frac{1}{10}$  des Volumens der Ätherlösung. Wegen der Flüchtigkeit der niedrigen Säuren werden die Fettsäuren als Salze, am besten nach Fendler und Frank (Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 205; 1909) in Form ihrer Kalisalze gewogen: Die gewaschene ätherische Lösung wird in einem Philippsbecher, der vorher mit 20 g Bimsstein in hirsekorngroßen Stücken und einem Glasstab getrocknet und gewogen wird, auf die Hälfte eingengt, 50 ccm absoluter neutraler Alkohol und ein Tropfen Phenolphthalein zugesetzt und mit kohlenstofffreiem alkoholischen Normalkali auf Rot titriert. Die Seifenlösung dampft man auf dem Wasserbad ein und trocknet den Rückstand unter zeitweiliger Auflockerung bei  $105^\circ$  zur Konstanz. Aus dem Verbrauch an Normalkali (=  $v$  ccm) und dem Gewicht der Kaliseife (=  $s$  g) berechnet sich die Menge der Fettsäuren nach der Formel:  $F = s - 0,038 v$ .

Das Verfahren ist ziemlich langwierig, aber für genaue Bestimmungen, wie bei Schiedsanalysen, nötig. Schneller, aber nicht ganz genau ist die Bestimmung in Form der Bleisalze nach Boßhard und Comte (Helv. Chim. Acta 1, 251; 1918).

Enthält das Fett keine Mono- und Diglyceride oder andere (z. B. innere) Ester außer Triglyceriden, so kann man den Prozentgehalt an Gesamtfettsäuren, also die bei der Spaltung zu erwartende Fettsäureausbeute, direkt aus der Verseifungszahl berechnen. Nach der Relation  $C_3H_5(OCOR)_3 \rightarrow 3 RCOOH$  ist die Summe der Molekulargewichte der aus einem Molekül Triglycerid abgespaltene Fettsäuren um 38 Einheiten ( $C_3H_8$ ) kleiner als das Molekulargewicht des Triglycerids. Ein Mol Triglycerid verbraucht  $3 \cdot 56,1 = 168,3$  g KOH, die Gewichtsabnahme pro Mol Triglycerid beträgt 38 g, also für je 1 g verbrauchtes KOH  $\frac{38}{168,3} = 0,2258$  g. 1 Einheit Verseifungszahl entspricht 1 mg KOH, also 0,0002258 g Abnahme. Der Fettsäuregehalt in 1 g Neutralfett (Triglycerid) ergibt sich somit aus der Verseifungszahl  $V$  nach der Formel:

$$F = 1 - 0,0002258 \cdot V.$$

### Untersuchung der Fettsäuren.

Wenn die Vorproben, die physikalischen Prüfungsmethoden und die Methoden der Kennzahlenbestimmung zur Identifizierung des Fettes oder zur Feststellung seiner Verwendbarkeit für bestimmte Zwecke nicht ausreichen, muß das aus dem Fett abgeschiedene Säurengemisch genauer untersucht werden.

Häufig geben bereits die äußere Beschaffenheit, die physikalischen Eigenschaften und die chemischen Kennzahlen der Fettsäuren, die man neben (oder statt) den Kennzahlen des Fettes selbst bestimmt, genügend Aufschluß über die Zusammensetzung des Fettsäurengemisches. Wichtig sind vor allem der Erstarrungspunkt, die Neutralisationszahl

bezw. das aus ihr berechnete mittlere Molekulargewicht und die Jodzahl, dann die Acetylzahl und bei flüssigen Fetten die Hexabromidzahl (die einzige Kennzahl, aus der direkt der Prozentgehalt an einer bestimmten Säure berechnet werden kann). Im übrigen müssen die Fettsäuren nach Gruppen getrennt oder sogar bestimmte Säuren (als solche oder in Form von Derivaten) isoliert werden. Für die Anwendung der Trennungsmethoden sind die Kennzahlen wegleitend. — Häufig werden nicht die reinen Fettsäuren untersucht, sondern das Gemisch von Fettsäuren und Unverseifbarem, was aber nur bei sehr geringem Gehalt an Unverseifbarem zulässig ist.

### 1. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren.

Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf von atmosphärischem Druck ist bei den verschiedenen Fettsäuren verschieden groß (sie nimmt mit dem Molekulargewicht ziemlich regelmäßig zu). Unter bestimmten Bedingungen, wie bei der Reichert - Meißl - Zahl und der Polenske - Zahl - destillation geht von einer Säure relativ mehr, von einer anderen relativ weniger über, aber von keiner die Gesamtmenge.

Die Reichert - Meißl - Zahl gibt nur einen Teil der flüchtigen, wasserlöslichen Säuren an, die Polenske - Zahl einen Teil der flüchtigen, unlöslichen Säuren. Zur Bestimmung der Gesamtmenge verseift man 5 g Fett wie zur Bestimmung der Reichert - Meißl - und der Polenske - Zahl, zersetzt wie üblich mit Schwefelsäure und destilliert hierauf mit Wasserdampf, bis die letzten Destillatanteile praktisch neutral sind. Das ganze Destillat — wenigstens  $1\frac{1}{2}$  bis 2 l — wird mit  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub> und Phenolphthalein titriert, die Lösung eingedampft und die Barytsalze getrocknet; aus ihrem Gewicht und dem des verbrauchten Baryts kann man in bekannter Weise (vgl. Berechnung aus den K-Salzen, S. 586) die Menge der flüchtigen Säuren, sowie deren Molekulargewicht berechnen. Das Verfahren ist langwierig und wird in der technischen Analyse kaum angewendet. Wichtiger ist die Bestimmung der löslichen Säuren, die bei vielen Fetten ohnehin die einzigen leichtflüchtigen sind.

### 2. Bestimmung der löslichen Säuren.

Sie wird nur vorgenommen, wenn eine hohe Reichert - Meißlsche oder eine auffällig niedrige Hehnerzahl auf größere Mengen löslicher Säuren schließen läßt. Ist die Menge der Gesamtfettsäuren ( $F$ ), die Hehnerzahl ( $H$ ) und das Unverseifbare ( $U$ ) bestimmt, so kann die Menge der löslichen Säuren einfach berechnet werden. Die Differenz ( $H - U$ ) gibt die Menge der unlöslichen Säuren, die Differenz  $F - (H - U) = (F + U - H)$  die Menge, d. i. den Prozentgehalt an löslichen Fettsäuren.

Eine Bestimmung der einzelnen löslichen Fettsäuren kommt in der technischen Fettanalyse kaum in Betracht. Buttersäure kann durch Oxydation mittels Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ferrosulfat zu Acetessigsäure, deren alkalische Lösung mit Nitroprussidnatrium eine Rotfärbung gibt, nachgewiesen werden und die höheren

Homologen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Salze, bes. der Cu- und Fe-Salze in organischen Lösungsmitteln. Alle Säuren können durch nötigenfalls oft wiederholte fraktionierte Destillation, Titrieren der Fraktionen und Berechnung der Molekulargewichte aus den Neutralisationszahlen nachgewiesen werden.

### 3. Trennung der festen Säuren von den flüssigen Säuren.

Die Trennungsmethoden beruhen auf den Unterschieden in der Löslichkeit der fettsauren Salze, insbesondere der Blei- und der Kaliumsalze, in bestimmten Lösungsmitteln.

Trennung über die Bleisalze (Gusserow, Ann. 1828, 153; Varrentrapp, ebenda 1840, 197), Ausführungsform kombiniert nach Mutterde Koningh und Lane: 3 bis 4 g Fettsäuren werden mit halbnormaler wässriger Kalilauge neutralisiert. Geht man vom ursprünglichen Fett aus, so wird wie üblich verseift, die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und schließlich mit alkoholischer Lauge neutralisiert. Die Seifenlösung wird auf 100 ccm gefüllt und dann unter fortwährendem Umschütteln mit einer siedendheißen Lösung von 3 g Bleiacetat in 180 ccm Wasser vermischt. Man füllt mit heißem Wasser auf 300 ccm und läßt abkühlen. Die an die Kolbenwand angelegten Bleiseifen werden mit heißem Wasser gewaschen, wobei man aber das Waschwasser vor dem Abdekantieren jeweilig abkühlen läßt. Die letzten Spuren Wasser, die an den Seifen haften, entfernt man durch Betupfen mit einem Filtrierpapierröllchen (längeres Trocknen ist wegen der Oxydationsfähigkeit der Bleisalze zu vermeiden). Man übergießt die Bleisalze mit 150 ccm Äther, verkorkt den Kolben und schüttelt, so daß sich die Masse zerteilt. Dann setzt man einen Rückflußkühler auf und erwärmt unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis sich die ungelöst gebliebenen Seifen der festen Säuren als feines Pulver auf dem Boden des Kolbens sammeln. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein mit einem Uhrglas bedecktes Faltenfilter in einen Scheidetrichter. Die ungelösten Seifen werden durch 3 bis 4 maliges Aufschlänmen mit je 30 bis 40 ccm Äther auf das Filter gebracht und nachgewaschen. Bei raschem Arbeiten ist es nicht nötig, in einer Kohlendioxyd- oder Wasserstoffatmosphäre zu extrahieren und zu filtrieren. — Die Ätherlösung wird mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, das abgeschiedene Bleichlorid und die wässrige Lösung abgezogen, die ätherische Fettsäurenlösung gewaschen bis das Waschwasser säurefrei ist. Hierauf filtriert man die Ätherlösung durch ein kleines Faltenfilter in einen gewogenen Kolben, destilliert den Äther unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd oder Wasserstoff ab und trocknet den Kolben mit den flüssigen Fettsäuren im Kohlendioxydtrockenschrank bis zum konstanten Gewicht. Die unlöslichen Seifen werden in derselben Weise mit Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen festen Fettsäuren in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Nach Farnsteiner (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußm. 1, 390; 1898) extrahiert man statt mit warmem Äther mit Benzol. Die Bleiseifen werden wie oben hergestellt und mit Filtrierpapier möglichst

getrocknet, dann wird mit warmem Benzol behandelt, bis sich alles gelöst hat. Benzol löst in der Wärme auch die Bleisalze der festen Säuren, beim Abkühlen auf 8 bis 12° fallen dieselben aber fast quantitativ wieder aus. Man filtriert sie durch einen Wattebausch von der Lösung der Bleisalze der flüssigen Säuren und krystallisiert sie zweimal aus Benzol um. Aus den vereinigten Mutterlaugen erhält man durch Zerlegen mit Salzsäure und Einengen die flüssigen Säuren, aus den umkrystallisierten Bleisalzen die festen Fettsäuren.

Neuerdings hat Twitchell (Journ. Ind. and Eng. Chim. 13, 806; 1921) folgende Ausführungsform vorgeschlagen: Man löst soviel Fettsäure als 1,5 g festen Fettsäuren entspricht in 50 ccm Alkohol und versetzt die siedendheiße Lösung mit der siedenden Lösung von 1,5 g Bleiacetat in 50 ccm Alkohol. Nach Stehenlassen über Nacht filtriert man die ausgeschiedenen Bleisalze der festen Fettsäuren ab, wäscht mit Alkohol, krystallisiert aus 100 ccm 96 proz. Alkohol + 0,5 g Essigsäure um und zerlegt die ausgeschiedenen Bleiseifen der festen Säuren mit Mineralsäure. Die festen Säuren enthalten nurmehr 1 bis 2, bei Talg 4 % flüssige Säuren. Feste ungesättigte Säuren bleiben natürlich auch nach diesem Verfahren bei den gesättigten Säuren. Beispiele:

	Feste Fettsäuren	
	Prozentgehalt	Jodzahl
Baumwollsamönl . . . . .	23 bis 24	0,6 bis 0,7
Gehärtetes Baumwollsamönl . . . . .	50,6	42,2 <sup>1)</sup>
Talg . . . . .	53,6	4,4

Trennung über die Kalisalze: Nach Facchini und Dorta (Chem. Ztg. 34, 994; 1910) läßt man die bei 25° mit 10 ccm  $\frac{n}{1}$ -Kalilauge versetzte Lösung von 10 g trockenen Fettsäuren in 90 ccm wasserfreiem Aceton etwa 3 bis 4 Stunden in Eiswasser stehen, filtriert die auskrystallisierten Seifen der festen Säuren ab, wäscht sie mit eiskaltem Aceton, löst in Wasser und scheidet die Fettsäuren wie üblich ab. Die Acetonlösung enthält die Kalisalze der flüssigen Säuren, die analog durch Entfernen des Lösungsmittels und Zerlegen abgeschieden werden. Die Trennung ist in manchen Fällen schärfer als nach der Bleisalzmethode. Nach Niegemann (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 206; 1917) lassen sich die festen Fettsäuren wahrscheinlich besser durch Krystallisation aus Alkohol gewinnen und zwar einfach aus der verdünnten Seifenlösung, die man durch das übliche quantitative Verseifen der Fette mit  $\frac{n}{2}$ -alkoholischer Kalilauge erhält.

Infolge der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung, bei der Bleisalzmethode auch infolge der Bildung von „gemischten“ Salzen (zweisäurigen Salzen wie Blei-stearo-oleat) ist die Trennung in keinem Fall vollständig.

Für die Trennung der gesättigten Säuren von den ungesättigten Säuren liegt noch keine allgemeine brauchbare Methode vor. Man kann aber wenigstens solche Fettsäuregemische, die keine nennenswerten Mengen mehrfach-ungesättigter Säuren enthalten, nach

<sup>1)</sup> Die Jodzahl der festen Fettsäuren aus gehärteten Ölen ist häufig infolge des Gehaltes dieser Fette an Isoölsäuren (festen ungesättigten Säuren) verhältnismäßig hoch. Dies kann auch zum Nachweis der gehärteten Öle dienen.

dem Vorgange von Grün und Janko (Zeitschr. Deutsch. Öl- und Fettind. 41, 553; 1921) fast quantitativ trennen, indem man sie verestert, das Estergemisch mit der aus der Jodzahl berechneten Menge Brom behandelt und die bromierten Ester bei 2 bis 4 mm Druck bis 170—180° fraktioniert. Dabei gehen praktisch nur die Ester der gesättigten Säuren über, die Ester der Bromierungsprodukte (9-10-Dibromstearinsäureester aus Ölsäure, 9-10-12-13-Tetrabromstearinsäureester aus Linolsäure usw.) bleiben bis auf wenige Prozente, die sich unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzen, zurück und können durch Kochen ihrer Lösung in alkoholischer Salzsäure mit Zink oder Zinn in die Ester der ungesättigten Säuren zurückverwandelt werden. Auf diese Weise kann man auch die nach der Bleisalzmethode erhaltenen festen Säuren, in denen die gesättigten Säuren bereits angereichert sind, von den ungesättigten Säuren, insbesondere den festen wie Erucasäure, Isoölsäure usw. trennen.

#### 4. Trennung gesättigter Fettsäuren voneinander.

Der Nachweis bestimmter gesättigter Fettsäuren hat in der technischen Fettanalyse nicht mehr dieselbe Bedeutung wie früher. Sonst konnte man aus der Isolierung von Arachinsäure auf Erdnußöl, von Behensäure auf Behenöl usw. schließen, jetzt können diese Säuren auch aus gehärteten Tranen, Rüböl, Senföl u. dgl. stammen. Die Trennung erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation der nach S. 532 dargestellten Ester im Vakuum von etwa 2 bis 20 mm; Hochvakuum ist nicht erforderlich, nicht einmal wünschenswert, weil die Siedepunkte zu nahe aneinanderrücken. Man benützt vorteilhaft einen ganz einfachen Apparat, bestehend aus einem Kolben mit Perlen gefülltem Aufsatz und Rückleitungsrohr zum Dephlegmieren der Dämpfe, kleinem Kühler (sogen. Schweinchen) und einer Zweikugelvorlage oder auswechselbaren Vorlagen, hinter welche noch ein mit Kalk und ein mit Watte oder dgl. gefülltes Gefäß geschaltet sind. Während der Destillation leitet man Kohlendioxyd oder Wasserstoff durch.

	Siedepunkte der	
	Methylester bei 15 mm Druck	Äthylester bei 0 mm Druck und 25 mm Steighöhe
Laurinsäure . . . . .	141°	79°
Myristinsäure . . . . .	167°	102°
Palmitinsäure . . . . .	196°	122°
Stearinsäure . . . . .	214°	139°

Die nötigenfalls rektifizierten Fraktionen werden durch Bestimmung der Verseifungszahl, sowie durch die Schmelz- und Erstarrungspunkte der abgeschiedenen Fettsäuren charakterisiert. Scharfes Auseinanderfraktionieren ist nicht immer erforderlich. Sehr kleine, sonst nicht sicher nachweisbare Mengen der höchstmolekularen Säuren reichert man einfach in der Weise an, daß man von einer genügenden Menge des Estergemisches den größten Teil,  $\frac{3}{4}$  bis  $\frac{9}{10}$  abfraktioniert. Aus dem

Rückstand werden die Fettsäuren abgeschieden und nötigenfalls durch fraktionierte Krystallisation weiter getrennt.

Eine annähernd quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren kann auch in der Weise erfolgen, daß man von den durch fraktionierte Destillation oder Krystallisation erhaltenen Mischfraktionen die Neutralisationszahlen, bezw. von Esterfraktionen die Verseifungszahlen bestimmt und aus diesen das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren jeder Fraktion berechnet. Die Berechnung gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß jede Fraktion nicht mehr als zwei verschiedene Säuren enthält. Ist das gefundene mittlere Molekulargewicht des Fettsäurengemisches  $M$ , und sind die Molekulargewichte der beiden Säuren, die im Gemisch enthalten sein müssen  $m_1$  und  $m_2$ , so ergeben sich die Prozentgehalte  $x$  der Säure mit dem Molekulargewicht  $m_1$  und  $y$  der Säure mit dem Molekulargewicht  $m_2$  aus den Formeln

$$x = 100 \frac{m_1 (m - m_2)}{m (m_1 - m_2)} \quad \text{und} \quad y = 100 \frac{m_2 (m_1 - m)}{m (m_1 - m_2)}.$$

Auf diese Weise kann die Zusammensetzung von Fetten, die von gesättigten Säuren nur Palmitinsäure und Stearinsäure enthalten, ohne Fraktionieren der Säuren näherungsweise berechnet werden; man berechnet zuerst den Ölsäuregehalt aus der Jodzahl, dann wie oben das Verhältnis der beiden gesättigten Säuren.

#### Bestimmung einzelner Säuren.

**Stearinsäure.** Das Verfahren von Hehner und Mitchell (Analyst 21, 316; Chem. Centralbl. 1897, I, 339) beruht auf der Voraussetzung, daß beim Behandeln eines Fettsäurengemisches mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Lösung von reiner Stearinsäure alle niedrigeren festen Säuren und alle ungesättigten Säuren gelöst werden, die Stearinsäure ungelöst bleibt. Natürlich darf das Fettsäurengemisch keine Arachin-, Behensäure usw. enthalten, bezw. müssen diese vorher entfernt werden. — Man löst 3 g Stearinsäure in 1 l Alkohol vom spez. Gewicht 0,8183, läßt über Nacht im Eisschrank stehen und zieht dann die Lösung durch einen am kürzeren Schenkel trichterförmig erweiterten Heber, dessen Öffnung mit feiner Leinwand überbunden ist, in eine Saugflasche ab. Zur Bestimmung werden von festen Säuregemischen 0,5 bis 1 g, von flüssigen 5 g in einem Kolben genau abgewogen und in 100 ccm Stearinsäurelösung aufgelöst, worauf man über Nacht in Eiswasser stehen läßt. Dann wird der Kolben noch in Eiswasser umgeschüttelt, damit sich die Krystalle von der Wand lösen. Nach einer halben Stunde hebert man die Lösung wie oben angegeben ab, wäscht die im Kolben zurückgebliebenen Krystalle dreimal mit je 10 ccm eiskalter Stearinsäurelösung, spült schließlich die am Trichterchen haftenden Krystalle mit heißem Alkohol in den Kolben zurück, destilliert den Alkohol ab, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt. Für die durch die Stearinsäurelösung eingeführte Menge Stearinsäure sind 0,0050 g von der Auswaage abzuziehen. Ist der Schmelzpunkt der isolierten Säure unter 68, so muß das Verfahren wiederholt werden.

**Arachinsäure.** Die Bestimmung dient bloß zur Identifizierung von Erdnußöl bzw. zum Nachweis desselben in anderen Ölen, namentlich in Olivenöl. Nach Heiduschka und Felser (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. **38**, 251; 1919) kann man die Arachinsäure bei Abwesenheit anderer hochmolekularer gesättigter Säuren auf Grund der Schwerlöslichkeit ihres Kaliumsalzes in Alkohol titrimetrisch bestimmen; die Lösung von 10 g Fettsäuren in 100 ccm 96proz. Alkohol wird, solange noch eine Fällung erfolgt, mit  $\frac{n}{10}$ -alkoholischer Kalilauge versetzt. Als Indicator dient eine bei Zimmertemperatur gesättigte alkoholische Arachinsäurelösung. Die Reaktion ist beendet, sobald ein Tropfen der Fettsäurelösung in der Indicatorflüssigkeit einen Niederschlag hervorruft.

### 5. Trennung der ungesättigten Fettsäuren voneinander.

Wichtige Anhaltspunkte dafür, welche ungesättigte Säuren das untersuchte Fett enthält, geben die Jodzahl des Fettes oder der Gesamtfettsäuren und die Jodzahl des nach S. 588 abgetrennten flüssigen Säuregemisches, die sogenannte innere Jodzahl.

Liegt die Jodzahl eines Öles nicht über 80 bis 90, so enthält es von ungesättigten Säuren voraussichtlich fast nur einfach ungesättigte, wie Ölsäure und deren Isomere, Erucasäure usw. Es ist aber zu beachten, daß flüssige Fette auch nicht geringe Mengen gesättigter Säuren (in mehrsaurigen Glyceriden mit ungesättigten Säuren vergesellschaftet) enthalten können, und daß je 1% gesättigter Säure hinsichtlich der Jodzahl 1% Linolsäure oder  $\frac{1}{2}$ % Linolensäure kompensiert. Zuverlässiger und namentlich zur Beurteilung fester Fette, besonders gehärteter Öle wichtig, ist die innere Jodzahl. Liegt die innere Jodzahl um 90 bis 100 oder höher, so sind sicher mehrfach ungesättigte Säuren vorhanden.

Eine rationelle Trennung der ungesättigten Säuren voneinander ist nicht möglich. Die Siedepunkte liegen zu nahe, auch die Salze lassen sich durch fraktioniertes Lösen nur höchst unvollkommen trennen. Analytisch brauchbar sind nur die von H a z u r a angegebenen Methoden: zum qualitativen Nachweis Überführung in die Polyoxylfettsäuren, zur quantitativen Bestimmung Umwandlung in die Bromadditionsverbindungen.

**Qualitativer Nachweis.** Die Polyoxysäuren erhält man durch Oxydation stark verdünnter alkalischer Lösungen der entsprechenden ungesättigten Säuren mit verdünnter Permanganatlösung, Entfernen des Braunsteins mit schwefliger Säure und Zerlegen der Seifenlösung mit Schwefelsäure.

Ölsäure gibt	Dioxyystearinsäure . . . . .	Schmelzp. 137°
Linolsäure gibt	Tetraoxyystearinsäure (Sativinsäure) .	„ 173°
Linolensäure gibt	Hexaoxyystearinsäuren (Linusinsäure .	„ 203 bis 205°
	und Isolinusinsäure) .	„ 173 „ 175°

Dioxyystearinsäure und Sativinsäure sind in Wasser unlöslich und fallen beim Ansäuern der Seifenlösung aus; man trennt sie voneinander durch Äther, in dem die Sativinsäure in der Kälte unlöslich ist. Die

wasserlöslichen Hexaoxystearinsäuren werden aus der auf ein Zwölftel eingedampften Mutterlauge der unlöslichen Säuren mit Schwefelsäure gefällt, mit Äther von Dicarbonsäuren und Ketosäuren befreit, dann aus Alkohol und zuletzt aus Wasser, in dem die Isolinusinsäure leichter löslich ist, umkrystallisiert. Man identifiziert die Säuren durch Bestimmung der Schmelzpunkte, der Verseifungs- und Acetylzahlen (siehe S. 570) und unter dem Mikroskop (Linusinsäure rhombische Platten, Isolinusinsäure Nadeln).

Über den qualitativen Nachweis der einfach ungesättigten Säuren in den ursprünglichen Ölen durch die Elaidinprobe s. S. 606.

**Quantitative Bestimmungen. Ölsäure.** Enthält das untersuchte Fett keine andere ungesättigte Säure außer der Ölsäure, so kann man den Ölsäuregehalt der Fettsäuren aus der Jodzahl durch Multiplizieren mit dem Faktor 1,11 berechnen. (Der Faktor ergibt sich durch Division von 100 durch die theoretische Jodzahl der Ölsäure. In analoger Weise kann man natürlich auch den Prozentgehalt einer Fettsäuremischung an jeder anderen einzelnen ungesättigten Säure berechnen.)

**Linolsäure.** Wenn das abgeschiedene flüssige Fettsäurengemisch nur aus Linolsäure und Ölsäure besteht, so kann der Prozentgehalt an Ölsäure =  $x$  und der Prozentgehalt an Linolsäure =  $y$  aus der Jodzahl =  $J$  durch folgende Gleichungen berechnet werden:

$$\begin{aligned} x + y &= 100, \\ \frac{89,93}{100} x + \frac{181,12}{100} y &= J. \end{aligned}$$

Über die annähernde Bestimmung der Linolsäure durch Fällen des Tetrabromids siehe unten. — Wie Linolsäure kann auch die isomere Elaiostearinsäure des Holzöls bestimmt werden.

**Linolensäure.** Diese wird durch die Hexabromidzahl (s. S. 579) bestimmt.

**Clupanodonsäure.** Der Nachweis und die annähernde Bestimmung erfolgt durch die Halphen-Lewkowitschsche Octobromidprobe. Nach der Ausführungsform von Marcusson und v. Huber (Seifensiederztg. 38, 249; 1911) schüttelt man 10 ccm Fettsäuren mit 200 ccm einer Lösung aus 28 Vol. Eisessig, 4 Vol. Nitrobenzol und 1 Vol. Brom gut durch, saugt nach mehrstündigem Stehen den Niederschlag auf dichtes Filterpapier ab, wäscht ihn mit Äther weiß und kocht die mitgefällten Hexabromide mit viel Benzol aus. Ein bei 200° noch nicht schmelzender, sich schwärzender Rückstand zeigt Clupanodonsäure an. Zur Kontrolle und Umrechnung der ausgewogenen Menge auf Clupanodonsäure bestimmt man den Bromgehalt; das Octobromid enthält 69,9% Brom.

**Analysengang zur Bestimmung der Öl-, Linol-, Linolen- und Clupanodonsäure.** Das aus den Gesamtfettsäuren (die keine größeren Mengen Unverseifbares enthalten dürfen) abgeschiedene Gemisch flüssiger Säuren wird in Eisessig oder in trockenem Äther gelöst und in der Kälte mit der aus der Jodzahl berechneten Menge Brom gesättigt. Man kann dabei nach der Vorschrift zur Bestimmung der

Hexabromidzahl verfahren. Jedenfalls soll die Bromzufuhr so geregelt werden, daß etwa  $\frac{1}{2}$  ccm in etwa 4 Minuten zufließt. Nach genügendem Stehen wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Die ätherische Lösung enthält Ölsäuredibromid und Linolsäuretetrabromid, der Filterrückstand Hexabromid und Octobromid.

Die ätherische Lösung wird durch Waschen mit Natriumthiosulfatlösung vom unverbrauchten Brom befreit, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Dann wird sie eingeengt und stehen gelassen, wobei noch kleine Mengen Hexabromid auskrystallisieren können, die abfiltriert werden. Hierauf wird der Äther abdestilliert und der Rückstand in heißem, niedrigsiedendem Petroläther gelöst; beim Abkühlen der Lösung krystallisiert das Tetrabromid aus. Die reine Verbindung schmilzt bei  $114^\circ$ , die Krystalle müssen wenigstens den Schmelzpunkt  $112^\circ$  zeigen. Die Mutterlauge wird ungefähr auf die Hälfte eingeengt; beim Abkühlen krystallisiert oft wieder ein wenig Tetrabromid, manchmal auch die isomere, bei  $56^\circ$  schmelzende Form aus. Die Tetrabromidfraktionen werden vereinigt und gewogen. Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand von Ölsäuredibromid und in diesem gelösten Linolsäuretetrabromid gewogen und in einem aliquoten Teil der Bromgehalt bestimmt. Aus dem Bromgehalt berechnet man das Mischungsverhältnis von Ölsäuredibromid (36,18% Br) und Linolsäuretetrabromid (53,33% Br). Ist der gefundene Bromgehalt  $B$ , so berechnet man den Prozentgehalt an Dibromid  $x$  und an Tetrabromid  $y$  aus den beiden Gleichungen:

$$x + y = 100,$$

$$\frac{36,18}{100} x + \frac{53,33}{100} y = B.$$

Aus der Summe der ausgewogenen und der berechneten Tetrabromidmenge ergibt sich der Gehalt an Linolsäure, aus der Menge an Dibromid der Ölsäuregehalt. Die Bestimmungen sind nur annähernd genau.

Zur Bestimmung der Linolsäure kann man nach Eibner (Farbenzeitg. 26, 1314; 1921) auch einfach wie bei Bestimmung der Hexabromidzahl verfahren, aber statt in Äther, in Petroläther fällen; daneben führt man eine normale Bestimmung durch Fällern in Äther aus. Die Differenz der beiden Resultate ergibt die Menge des gefällten Tetrabromids.

Die ätherunlöslichen Bromide werden wie bei Bestimmung der Hexabromidzahl getrocknet, gewogen und durch Bestimmung des Schmelzpunktes auf Octobromid geprüft. Schmilzt die Probe ohne Schwärzung nicht über  $180^\circ$ , so ist kein Octobromid vorhanden und die ganze Menge wird, wie auf S. 580 angegeben, auf Linolensäure umgerechnet. Wenn die Probe bei  $180^\circ$  noch nicht schmilzt und sich bei  $200^\circ$  oder darüber schwärzt, so liegen Octobromide vor. In diesem Falle werden die Hexabromide durch Kochen mit Benzol herausgelöst, aus dem Filtrat das Benzol abgetrieben und der Rückstand gewogen, ebenso wägt man die Octobromide.

Aus dem positiven Ausfall der Reaktion kann man fast mit Sicherheit auf das Vorliegen von Tranen oder anderen Seetierölen schließen. Diese können bis 50% Octobromide geben.

Beispiele:

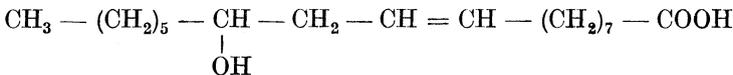
Robbentran . . . . .	bis 20%
Waltran . . . . .	„ 28%
Dorschlebertran . . . . .	„ 30%
Japantran . . . . .	„ 47%

Fette von Amphibien und Reptilien, die ebenfalls größere Mengen vierfach-ungesättigter Säuren enthalten und bis 37% Octobromide geben können, kommen kaum in Betracht. Knochenöle und Lardöle geben höchstens 1/4 bis 1%, andere Fette überhaupt keine Octobromide. Zu beachten ist, daß stark erhitzt gewesene Trane die Octobromidreaktion nur mehr schwach oder überhaupt nicht mehr zeigen; die vierfach-ungesättigten Säuren werden nämlich durch Kondensations- und Polymerisationsprozesse in gesättigtere Derivate übergeführt.

**6. Bestimmung der Oxyfettsäuren.**

Zeigen die Gesamtfettsäuren bzw. die aus diesen oder direkt aus dem Fett dargestellten Ester (vgl. S. 569) eine Acetyl- oder Hydroxylzahl, so liegen Oxyfettsäuren vor. Aus der Größenordnung dieser Kennzahlen kann man auf die Menge der Oxyfettsäuren schließen; enthält das Fett nur eine bestimmte Oxyfettsäure, so kann man den Prozentgehalt  $x$  an dieser Säure aus ihrem Molekulargewicht  $M$  und der Hydroxylzahl  $H$  nach der Formel:  $x = \frac{H \cdot M}{561,6}$  berechnen. (Die Hydroxylzahl  $H$  bedeutet die Promille KOH, die das Fett nach Acetylierung zur Abspaltung der Acetylgruppe braucht; ist das Molekulargewicht  $M$ , so entsprechen den  $H$  Promillen KOH:  $H \cdot \frac{M}{56,16} /_{100} = \frac{H \cdot M}{561,6} \%$  Oxyfettsäure. Die Berechnung aus der Acetylzahl ist viel komplizierter.) Zum Nachweis der Oxyfettsäuren kann auch ihre Unlöslichkeit in viel kaltem Petroläther dienen (kleinere Mengen Petroläther werden von den Säuren gelöst), zur Trennung ungesättigter Oxysäuren von anderen ungesättigten Säuren, die Unlöslichkeit der Bleisalze und der Bromadditionsprodukte in Petroläther.

Natürliche Oxyfettsäuren scheinen nur in sehr wenigen Fetten vorzukommen, und zwar fast ausschließlich ungesättigte Oxysäuren, vor allem im Ricinusöl, das zum größten Teil aus dem Triglycerid der Ricinolsäure



besteht, dann im Traubenkernöl, vielleicht auch im Paprikaöl und einigen anderen. Gesättigte Oxyfettsäuren finden sich in Wachsen, so die Sabininsäure (12-Oxylaurinsäure) und die Juniperinsäure (16-Oxypalmitinsäure) in den Coniferenwachsen. Eine andere Oxypalmitinsäure, die Lanopalmitinsäure, kommt im Wollwachs vor. Hingegen enthalten viele ältere Öle und namentlich Abfallfette Autoxydationsprodukte der unge-

sättigten Säuren, Oxysäuren unbekannter Konstitution, die man auch zur Unterscheidung von den natürlichen Oxysäuren als „oxydierte Säuren“ bezeichnet. Die quantitative Bestimmung erfolgt nach der Methode von Fahrion (Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 1262; 1902; s. bes. Goldschmidt und Weiß, Seifenfabr. **37**, 578; 1917, und **38**, 474; 1918).

Die Einwage von 3 bis 5 g, oder bei geringem Gehalt an oxydierten Säuren entsprechend mehr Fett, wird in der üblichen Weise mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol vertrieben, die Seife in heißem Wasser gelöst, im Scheidetrichter zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren noch warm mit etwa 50 ccm vorgewärmtem Petroläther ausgeschüttelt. Man läßt den Petroläther in dünnem Strahl unter Umschwenken des Gefäßes zufließen, damit sich die oxydierten Säuren nicht in schwere Klumpen zusammenballen, sondern an die Gefäßwand legen. Nach mehrstündigem Stehen, am besten über Nacht, wird das Sauerwasser abgezogen, die Petrolätherlösung abfiltriert und die ungelöst gebliebenen Säuren sowie das Filter mehrmals mit Petroläther abgespült. Wenn viel Rückstand blieb, der lösliche Säuren eingeschlossen enthalten kann, so löst man ihn in Kalilauge, zersetzt die Seife mit Salzsäure und schüttelt wieder wie oben mit Petroläther aus. Im Sauerwasser können nennenswerte Mengen oxydierter Säuren gelöst bleiben; man dampft deshalb zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Alkali oder Ammoniak auf, zersetzt mit Salzsäure und schüttelt wieder mit Petroläther aus. Die ungelöst gebliebenen Säuren von allen Ausschüttlungen werden in warmem Alkohol oder, wenn nötig, in einem Gemisch aus gleichen Raumteilen Alkohol und Chloroform gelöst, die Lösung wenn nötig filtriert, in einem gewogenen Kölbchen das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. — Von besonderer Wichtigkeit ist, daß der Petroläther keine Benzolkohlenwasserstoffe und keine Olefine enthält. Sollen im Filtrat der oxydierten Säuren die nicht-oxydierten Fettsäuren bestimmt werden, so darf der verwendete Petroläther keine über 75° siedende Bestandteile eithalten. (Methode Stiepel, vgl. Z. d. D. Öl- und Fettind. **41**, 700; 1921.)

Der Gehalt der Fette an oxydierten Säuren schwankt je nach der Art und dem Alter bzw. der Vorbehandlung in sehr weiten Grenzen. Selbstverständlich finden sich besonders in Ölen mit viel mehrfach-ungesättigten Säuren und in Tranen häufig größere Mengen, in anderen Ölen und festen Fetten weniger. Jedoch ist auch für Abfallölenöl (Sulfuröl) die Norm etwa 6%. Besonders reich an oxydierten Säuren sind Abfallprodukte, wie konzentrierter Seifenstock (Soapstock).

### 7. Polymerisierte Säuren.

Solche Polymerisationsprodukte mehrfach-ungesättigter Säuren, die durch Aneinanderlagerung von zwei oder auch drei Molekülen unter Auflösung je einer Doppelbindung und Ausbildung eines Vierkohlenstoffrings, vielleicht auch eines Sechsrings, entstehen, sind in natürlichen Fetten noch nicht nachgewiesen. Die Glyceride dieser Säuren finden sich nur in gewissen Ölen — vor allem Leinöl, Holzöl und Saflor-

öl — sowie in Tranen, die auf höhere Temperatur erhitzt waren. Zum Nachweis bestimmt man das Molekulargewicht der Fettsäuren nach der kryoskopischen Methode und vergleicht mit dem aus der Neutralisationszahl berechneten Molekulargewicht. Übrigens wird die Gegenwart dieser Säuren meistens schon an der äußeren Beschaffenheit der betreffenden Fette erkannt; sie sind zähflüssiger als die ursprünglichen flüssigen Fette oder sogar gallertigfest. Die Jodzahlen der Fette und der Säuren sind niedriger, ebenso sind die Hexabromid- und die Octobromidzahlen — unter Umständen bis auf Null — erniedrigt, während die übrigen Kennzahlen keine Veränderung zeigen.

Sehr charakteristisch für Fettsäuren, die polymerisierte Säuren enthalten, ist das höhere spezifische Gewicht und die größere Zähigkeit. Zum Beispiel liegen die spezifischen Gewichte der Fettsäuren aus polymerisierten Tranen zwischen 0,931 und 0,937, die Zähigkeit bei 20° liegt um 20° Engler. Von den ebenfalls dichten und zähen Oxysäuren unterscheiden sich die polymerisierten Säuren durch das Fehlen einer Hydroxylzahl und durch die vollständige Löslichkeit in Petroläther.

#### 8. Estersäuren (Poly-Oxysäuren, Estolide).

Von den Naturprodukten enthalten nur die Coniferenwachse Ester-säuren, innere Ester der Oxysäuren  $C_nH_m(OH)COOH$  vom allgemeinen Schema  $HO - C_nH_m - CO - (OC_nH_m - CO)_x - O - C_nH_m - COOH$  (wobei  $x = 0$  sein kann). Estersäuren gleicher Art oder solche von Polyoxysäuren kommen aber auch in oxydierten oder in mit Schwefelsäure vorbehandelten Ölen vor. (Sie werden meistens mit dem irreführenden Ausdruck Anhydride bezeichnet, auch als polymerisierte Säuren; beim indirecten Nachweis wurden sie früher oft für Lactone gehalten.) Um sie nachzuweisen bestimmt man die Hydroxylzahl der Probe, verseift hierauf, scheidet unter Vermeidung einer Anhydrisierung die Gesamtfettsäuren ab und bestimmt wieder die Hydroxylzahl. Aus der Differenz kann man auf die Menge der inneren Ester (Estolide) schließen bzw., wenn die Art der Oxysäure bekannt, den Gehalt an Estolid berechnen.

#### Untersuchung des Neutralfettes

zum Nachweis bestimmter Glyceride und anderer Ester.

Monoglyceride und Diglyceride. Diese kommen durchaus nicht so selten, wie bisher angenommen wird, vor, besonders in Fetten aus beschädigten Samen. Ihre Bestimmung ist in einzelnen Fällen für die technische Verwendung des Fettes nötig. Man kann sie nachweisen, indem man sowohl die Hydroxylzahl des Neutralfettes, als auch die der Gesamtfettsäuren bzw. besser die der Methylester der Fettsäuren bestimmt. Die Differenz ist der auf die Mono- und Diglyceride entfallende Anteil der Hydroxylzahl, aus dem man auf die Menge der Mono- oder der Diglyceride schließen kann. Man wird kaum fehlgehen, wenn man auf Diglyceride umrechnet, die unbeständigeren Monoglyceride dürften jeweilig höchstens in viel geringeren Mengen vorliegen.

Wird die Verseifungszahl (Esterzahl) des neutralen Fettes und die der Gesamtfettsäuren sowie das Unverseifbare sehr genau bestimmt,

so kann man schon aus diesen Daten mit genügender Genauigkeit berechnen, ob und gegebenenfalls wieviel Mono- oder Diglyceride das Fett enthält. Man berechnet aus der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren deren mittleres Molekulargewicht und aus diesem die theoretischen Esterzahlen eines Triglyceridgemisches aus diesen Säuren, sowie eines Diglycerid- und eines Monoglyceridgemisches. Andererseits berechnet man aus der Esterzahl des Neutralfettes und aus seinem Gehalt an Unverseifbarem die Esterzahl des vom Unverseifbaren freien Neutralfettes, also die Esterzahl der reinen Glyceride (s. „Glycerid-Esterzahl“ S. 566). Ist diese Zahl kleiner als die für das Triglyceridgemisch berechnete Esterzahl, so müssen (falls keine Äthylester oder dgl. zugegen) Mono- oder Diglyceride bzw. vielleicht beide Arten von Glyceriden vorhanden sein. In diesem Falle lassen sich aus der experimentell gefundenen „Glycerid-Esterzahl“ und aus den theoretischen Esterzahlen durch Interpolieren die Prozentgehalte an Triglyceriden und an Mono- oder Diglyceriden berechnen.

Nachweis einzelner Triglyceride. Dieser kommt in der technischen Fettanalyse nur in wenigen Fällen, zum Nachweis von Schweineschmalz und von Rindertalg in Speisefetten, etwa auch noch von gehärteten Ölen, in Betracht.

Die Unterscheidung von Schweineschmalz und Rindertalg nach der Differenzmethode von Bömer beruht darauf, daß das erstere  $\alpha$ -Palmitodistearin, Schmelzp.  $68,5^\circ$ , der Talg  $\beta$ -Palmitodistearin, Schmelzp.  $63,3^\circ$ , enthält, während die aus beiden Glyceriden abgeschiedenen Fettsäuregemische denselben Schmelzpunkt von  $63,2^\circ$  zeigen. Die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt  $Sg$  des aus dem Fett durch fraktioniertes Krystallisieren, z. B. aus Äther, Aceton usw., isolierten Glycerids und der aus demselben abgeschiedenen Fettsäuren  $Sf$  beträgt somit im einen Fall maximal  $5,3^\circ$ , im anderen nur  $0,1^\circ$ . Aus Mischungen von Talg und Schmalz läßt sich das  $\alpha$ -Palmitodistearin nicht so rein fraktionieren, als daß die theoretisch mögliche Differenz  $d = 5,3^\circ$  gefunden werden könnte; man berechnet nach dem Vorschlage von Bömer den Wert  $(Sg + 2d)$  und kann, wenn dieser Wert kleiner als  $71^\circ$  (nach Vitoux und Muttelet unter  $68^\circ$ ) ist, annehmen, daß das Schweinefett einen Zusatz von Talg enthält.

Die festen Fette enthalten verhältnismäßig wenig Tristearin — auch aus Talgen erhält man durch krystallisiertes Fraktionieren nur einige Prozente, neben größeren Mengen mehrsauriger Triglyceride und Mischfraktionen. Lassen sich große Mengen Tristearin, Schmelzp.  $71^\circ$ , abscheiden, so ist das Vorliegen gehärteter Öle anzunehmen. Lassen sich größere Mengen Behenodistearin oder Stearodibehenin isolieren, so liegt gehärtetes Rüböl vor (kleinere Mengen können auch aus gehärteten Tranen stammen).

Äthylester. Im Handel sind bereits Fette, die sich als Gemisch von Glyceriden und Äthylestern erwiesen, vorgekommen. Die Fettsäureäthylester machen sich, größere Mengen auch in Mischung mit Glyceriden, durch ihren charakteristischen Geruch und die bedeutend geringere Konsistenz und Viscosität bemerkbar. Zur qualitativen

Prüfung verseift man — nötigenfalls unter Zusatz eines hochsiedenden Alkohols, unter Rückflußkühlung, treibt den Alkohol ab und weist ihn im Destillat wie üblich mittels der Jodoformreaktion usw. nach. Zur quantitativen Bestimmung der Äthylester kann man den Prozentgehalt an Alkohol im Destillat nach einer der bekannten Methoden ermitteln und mit Hilfe des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren auf den Estergehalt umrechnen. Man kann auch die Äthylester einfach im Vakuum abdestillieren und durch direkte Wägung des Destillats auf ca. 1% genau bestimmen.

### Untersuchung des Unverseifbaren.

Die unverseifbaren Bestandteile von Fetten können sein: 1. natürliche Begleitstoffe und zwar Sterine und andere Wachsalkohole, kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen, mitunter auch spezifische Begleitstoffe wie das Sesamol und das Sesamin des Sesamöls u. dgl.; 2. Beimengungen bzw. Verfälschungen wie Mineralöl, Harzöl, Teeröl, Paraffin, Ceresin. Die unverseifbaren Bestandteile der Wachse sind Alkohole und Kohlenwasserstoffe, wenn Montanwachs vorliegt auch Ketone.

Einen Anhaltspunkt, ob das Unverseifbare ausschließlich aus natürlichen Begleitstoffen besteht, gibt schon die Menge. Die meisten Fette enthalten unter 1% Unverseifbares oder wenig darüber, höchstens einige wenige Prozente. Auch die etwaige flüssige Beschaffenheit des isolierten Unverseifbaren läßt, abgesehen von dem gewisser Seetierfette, oft einen Schluß auf absichtliche Beimengungen oder auf einen Gehalt an höher siedenden Kohlenwasserstoffen aus Extraktionsbenzin zu.

Sterine. Qualitativer Nachweis. Nach Hager-Salkowski löst man einige Zentigramme Substanz in Chloroform und schüttelt mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure; die Chloroformlösung färbt sich bei Gegenwart von Cholesterin oder Phytosterin blutrot, dann kirschrot bis purpurn, während die Schwefelsäureschicht grün fluoresciert. Gibt man einige Tropfen der roten Chloroformlösung in eine Schale, so schlägt die Farbe über blau und grün nach gelb um (sofortige Blaufärbung beim Vermischen der Chloroformlösung mit Schwefelsäure rührt nicht von Sterinen, sondern von Lipochromen — Carotin und Xantophyll, den farbigen Begleitstoffen vieler Fette — her). Nach Liebermann löst man die Substanz in Essigsäureanhydrid und versetzt nach dem Abkühlen tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei eine sterinhaltige Lösung erst rosenrot, dann blau wird; die Reaktion kann auch mit der Chloroformlösung des Unverseifbaren ausgeführt werden. Die Reaktionen sind nicht eindeutig, weil auch Harzsäuren und Harzöle sehr ähnliche Farbnuancen geben.

Quantitative Bestimmung. Diese wird nach der vielfältig varierten Methode von Marcusson, die auf der Überführung der Sterine in die von Windaus entdeckten Digitonide beruht, ausgeführt.

Zur quantitativen Abscheidung der Sterine als Digitonide muß man nicht erst das Unverseifbare isolieren, das Fett muß aber vollständig verseift und das Gemisch von Fettsäuren und Unverseifbarem abge-

schieden werden, weil ein Teil der Sterine — in vielen Fetten der größere Teil — in Form von nichtreaktionsfähigen Fettsäureestern vorliegt. 10 g Fettsäuren (oder bei vermutlich sterinarmen Fetten bis 50 g) werden bei 60 bis 70° unter Umschütteln mit einer Lösung von 0,2 g Digitonin in 20 ccm 96proz. Alkohol vermischt. Nach mindestens  $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen auf geschlossenem Wasserbade gibt man 25 ccm Chloroform zu, nutsch sofort schwach ab, wäscht drei- bis fünfmal

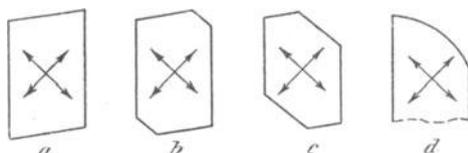


Fig. 10. Cholesterin-Krystalle.

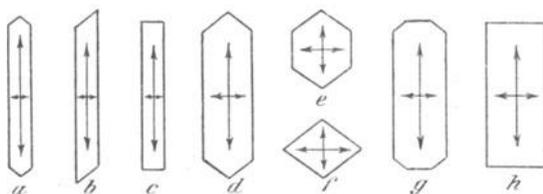


Fig. 11. Phytosterin-Krystalle.

nach einstündigem Stehen filtrieren, mit 90proz. Alkohol waschen und dann trocknen. Aus dem Gewichte der Digitonide berechnet man durch Multiplizieren mit 0,2431 das Gewicht der Sterine. — Das Filtrat von der Digitonidmenge prüft man durch Zusatz von Digitoninlösung darauf, ob nicht mangels genügenden Überschusses Sterin ungefällt bleibt. Die Gegenwart von Wachsalkoholen, die ebenfalls unlösliche Digitonide

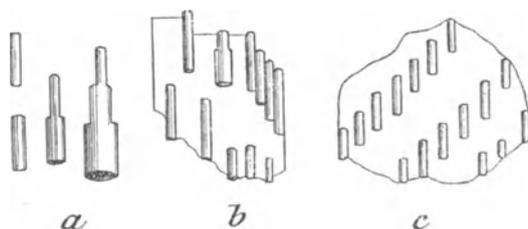


Fig. 12. Mischformen von Cholesterin und Phytosterin.

geben, kann Fehler bedingen. Zur Kontrolle kann man nach der unten angegebenen Methode die Alkohole bestimmen. Unterscheidung der Sterine. Cholesterin und Phytosterin unterscheiden sich charakteristisch durch ihre Krystallformen und durch ihre Schmelzpunkte, sowie durch die der Acetate. Hat man die Digitonide gefällt, so zerlegt man sie durch Kochen mit Xylol oder man führt sie in die Acetate über, indem man mit 3 bis 5 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang kocht, die Lösung eindampft, den Rückstand in 96proz. Alkohol löst, nötigenfalls filtriert, durch Zusatz von Wasser ausfällt und die Fällung aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Im anderen Falle löst man das Unverseifbare

mit Chloroform und dann öfters mit Äther vollkommen fettfrei; die Digitonidkrystalle werden auf dem Filter 10 Minuten bei 100° getrocknet, nochmals mit Äther gewaschen und wieder getrocknet. Zur Reinigung kann man auch in 50 ccm heißem absoluten Alkohol lösen, der Lösung allmählich 10 Vol.-% Wasser, nach längerem Stehen abermals 10 bis 15% Wasser zusetzen,

und nach dem Filtrieren mit 90proz. Alkohol waschen und dann trocknen. Aus dem Gewichte der Digitonide berechnet man durch Multiplizieren mit 0,2431 das Gewicht der Sterine. — Das Filtrat von der Digitonidmenge prüft man durch Zusatz von Digitoninlösung darauf, ob nicht mangels genügenden Überschusses Sterin ungefällt bleibt. Die Gegenwart von Wachsalkoholen, die ebenfalls unlösliche Digitonide geben, kann Fehler bedingen. Zur Kontrolle kann man nach der unten angegebenen Methode die Alkohole bestimmen.

Unterscheidung der Sterine. Cholesterin und Phytosterin unterscheiden sich charakteristisch durch ihre

direkt in 95 proz. Alkohol, entfärbt durch Tierkohle, dunstet das Filtrat zur Trockne ein und krystallisiert aus absolutem Alkohol um. Die aus der Mutterlauge herausgenommenen Krystalle betrachtet man unter dem Mikroskop. Liegt nur Cholesterin vor, so sieht man die charakteristischen Formen nach Fig. 10, reines Phytosterin zeigt die ebenfalls leicht wiederzuerkennenden Formen nach Fig. 11, Mischungen von Cholesterin und Phytosterin lassen mitunter die einzelnen Krystallformen nebeneinander erkennen, meistens zeigen sie aber undeutliche Mischformen nach Fig. 12. Man bestimmt ferner den Schmelzpunkt, Cholesterin schmilzt bei 148,5°, die meisten Phytosterine bei 132 bis 134°.

Zuverlässiger ist die Prüfung der Acetate, die man, wie oben angegeben, aus den Digitoniden abscheidet oder aus den freien Sterinen durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid, Abdampfen des Überschusses auf dem Wasserbade und Umkrystallisieren des Rückstands aus ein wenig absolutem Alkohol darstellt. Cholesterinacetat schmilzt bei 114,3° (korr.), die Phytosterinacetate zwischen 125,6 und 137°. Man kann so mit Sicherheit bestimmen, ob nur Cholesterin vorliegt oder, wenn der Schmelzpunkt der Acetate nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 117° oder höher liegt, Phytosterin zugegen sein muß. In diesem Falle läßt sich aber nicht sicher erkennen, ob auch Cholesterin beigemischt ist. Die Bestimmung ist wichtig für die Unterscheidung der tierischen Fette, die nur Cholesterin enthalten, von den pflanzlichen Fetten, die nur Phytosterin enthalten.

Der Steringehalt der Fette ist sehr schwankend. Die Pflanzenfette enthalten im allgemeinen mehr Sterin und zwar teils frei, teils als Ester, die tierischen Fette mit Ausnahme der Trane wenig und zwar größtenteils freies Sterin. (Die Unterscheidung von freiem und gebundenem Sterin kommt für die technische Analyse noch nicht in Betracht.)

Hammeltalg . . . . .	0,03%
Gänsefett . . . . .	0,041%
Schweinefett . . . . .	0,074%
Butterfett . . . . .	0,075%
Menschenfett . . . . .	0,175%
Lebertran . . . . .	0,516%
Olivöl . . . . .	0,133%
Erdnußöl . . . . .	0,248%
Rüböl . . . . .	0,344%
Leinöl . . . . .	0,416%
Sesamöl . . . . .	0,549%

Fettalkohole (aliphatische Wachsalkohole). Zum qualitativen Nachweis kann die größere Löslichkeit der Acetate in Alkohol dienen. Man kocht das Unverseifbare 2 Stunden mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid; Sterine und Fettalkohole gehen als Acetate in Lösung, etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe bleiben ungelöst. Die Lösung wird in Wasser gefällt, die Fällung gewaschen und mit heißem Alkohol behandelt. Sterinacetate lösen sich nur sehr schwer und krystallisieren beim Erkalten der Lösung aus. Man filtriert ab und fällt die Acetate der Fettalkohole aus der alkoholischen Lösung durch Wasser.

Die quantitative Bestimmung nach Hell-Buisine, die auf der Oxydation primärer Alkohole durch Kalikalk zu Fettsäuren unter Entwicklung von Wasserstoff beruht, ist sehr umständlich; zur Bestimmung der Alkohole in Wachsen (die Bestimmung in Fetten kommt für technische Zwecke weniger in Betracht) genügt das Verfahren von Leys (Journ. Pharm. Chim. 5, 577; 1912): Die aus 10 g Wachs abgeschiedenen unverseifbaren Substanzen werden mit 100 ccm Amylalkohol und dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure in einem Becherglas auf dem Asbestteller gekocht. Die Alkohole gehen in Lösung, die Kohlenwasserstoffe bleiben ungelöst und erstarren beim Abkühlen zu einem festen Kuchen, während die aus dem Amylalkohol teilweise auskrySTALLISIERENDEN Wachsalkohole lockere Flocken bilden. Der Kuchen wird abgehoben, nochmals mit 25 ccm Amylalkohol und 25 ccm Salzsäure gekocht und nach dem Erkalten wieder abgehoben und abgespült. Die amylnalkoholischen Lösungen und die beim Erkalten aus denselben krystallisierenden Alkohole werden gewaschen, der Amylalkohol abgetrieben, der Rückstand in Benzol gelöst, das Benzol abdestilliert, der Rückstand getrocknet und gewogen. — Die Wachsalkohole sind mit Ausnahme jener der flüssigen Wachse: Walratöl und Döglingtran, fest. Über die anderen Eigenschaften siehe Tabelle, S. 604.

Feste Kohlenwasserstoffe. In Fetten: Beim Kochen des Unverseifbaren mit Essigsäureanhydrid bleiben die Kohlenwasserstoffe, wie oben angegeben, zum größten Teile ungelöst. Normale Fette enthalten nur einige Hundertel- bis höchstens Zehntelprocente Kohlenwasserstoffe, ein Mehr zeigt, daß das Fett verunreinigt bzw. verfälscht ist. Zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen von Paraffin oder Ceresin wird (nach Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel, Berlin 1912, 41) das, allenfalls von Sterinen befreite Unverseifbare aus 100 g Fett mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem mit Glasstopfen und Gummikappe verschlossenen Gläschen eine Stunde auf 104 bis 105° erhitzt, wobei man während der letzten halben Stunde zwei bis dreimal schüttelt. Nach dem Erkalten wird dreimal mit je 10 ccm unter 50° siedendem Petroläther eine Minute lang kräftig ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden dreimal mit je 10 ccm Wasser gewaschen; dem zweiten Washwasser werden einige Tropfen Chlorbariumlösung zugesetzt. Dann wird in ein Wägegläschen filtriert, das Lösungsmittel abgedunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

In Wachsen: Zur annähernden Bestimmung genügt das Verfahren von Leys (s. oben): Nach zweimaligem Kochen des Unverseifbaren mit Amylalkohol und Salzsäure wird der ungelöst bleibende Anteil, der nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches eine feste Scheibe bildet, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Zur Kontrolle auf vollständige Entfernung der Alkohole kann man die Acetylzahl, die praktisch Null sein muß, bestimmen. Bienenwachs enthält maximal 14,5% Kohlenwasserstoffe.

Flüssige Kohlenwasserstoffe. Größere Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe kommen, abgesehen von pathologischen Bildungen, nur

in einer kleinen Gruppe von Fetten vor, den Leberölen und anderen Organfetten gewisser Haifischarten. Diese enthalten — manche als Hauptbestandteile — die sechsfach-ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette Squalen,  $C_{30}H_{50}$  und Spinacen, wahrscheinlich  $C_{29}H_{48}$ , daneben auch andere Kohlenwasserstoffe, darunter gesättigte, wie ein Iso-octadecan. Diese Öle waren bisher nicht Gegenstand der technischen Analyse, werden es aber voraussichtlich wegen ihrer praktischen Verwendbarkeit bald sein. Zur Identifizierung dient der Nachweis bzw. die Bestimmung des Squalens. Man löst die zu untersuchende Probe oder das abgeschiedene Unverseifbare in trockenem Äther und leitet unter Kühlung mit Eis Chlorwasserstoff ein; die ausfallenden weiß-seidenglänzenden Krystalle von Squalen-Hexachlorhydrat  $C_{30}H_{50} \cdot 6HCl$  werden abfiltriert, mit Äther gewaschen, aus Aceton umkrystallisiert und die ausgewogene Menge auf Squalen umgerechnet. Zur Kontrolle bestimmt man den Schmelzpunkt:  $124/126^\circ$  und den Chlorgehalt (Theorie 33,82%). Der Squalengehalt der Öle dieser Gruppe kann bis 90% betragen.

Findet man in anderen Fetten flüssige Kohlenwasserstoffe, so liegt, wenn die Mengen nur gering sind, eine Verunreinigung vor, z. B. mit den höhersiedenden Anteilen von Extraktionsbenzin, bei größeren Mengen ein absichtlicher Zusatz. Die möglichen Zusätze sind Mineralöle, Harzöle, Teeröle oder auch Mischungen derselben.

Mineralöle. Solche werden häufig schon am Geruch erkannt, weniger sicher ist die Fluorescenz. Charakteristisch ist das spez. Gewicht: 0,84 bis 0,93, die niedrigen Jodzahlen: 6 bis 12, das geringe Drehungsvermögen: maximal etwa  $+2^\circ$ , und die Brechungsexponenten: 1,490 bis 1,507 bei  $18^\circ$ , ferner die Schwerlöslichkeit in Alkohol und das Ausbleiben einer Reaktion beim Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure.

Harzöle. Am empfindlichsten ist die Liebermann-Storchesche Reaktion. Man schüttelt 1 bis 2 ccm Unverseifbares unter schwachem Erwärmen mit 1 ccm Essigsäureanhydrid und versetzt nach dem Abkühlen mit einem Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,53. Bei Gegenwart von Harzöl tritt eine intensiv rotviolette Färbung auf, die zum Unterschied von der ähnlichen Färbung, die Sterine geben, bald in Braun umschlägt. Zur Unterscheidung von Mineralölen dient ferner das höhere spez. Gewicht: 0,96 bis 1,01, das höhere Drehungsvermögen:  $+23$  bis  $+50^\circ$ , und die höheren Brechungsexponenten: 1,535 bis 1,549 bei  $18^\circ$ .

Zur Bestimmung von Harzöl und Mineralöl nebeneinander wird nach dem Vorschlage von Valenta meistens Eisessig angewendet, der bei  $50^\circ$  etwa 2,6 bis 6,5% Mineralöl gegen fast 17% Harzöl löst; günstiger ist aber das fraktionierte Lösen nach Wiederhold mittels einer Mischung von 10 Raumteilen Alkohol (spez. Gewicht 0,818 bei  $15,5^\circ$ ) und 1 Raumteil Chloroform, die bei  $15^\circ$  etwa 6% Harzöl aufnimmt, während Mineralöl ungelöst bleibt.

Teeröle. Die Gegenwart von Teerölen wird zumeist schon an deren charakteristischen Geruch erkannt, größere Mengen auch am hohen spez. Gewicht: 0,89 bis 0,97 bei Braunkohlenteerölen, über 1,01 bei

Steinkohlenteerölen. In Alkohol sind sie sehr leicht löslich. Zum Nachweis kann auch die Kupplung der Teerphenole zu Azofarbstoffen dienen: 5 ccm Öl werden mit 5 ccm Normalkalilauge 5 Minuten gekocht, die wässrige Schicht wird abgezogen und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen frischbereiteter Benzoldiazoniumchloridlösung versetzt: bei Gegenwart von Phenolen entsteht eine Rotfärbung.

Die wichtigsten Bestandteile des Unverseifbaren von Fetten und Wachsen.

	Formel	Schmelzpunkt °C	Jodzahl	Acetate		Gewichtszunahme beim Kochen beim Essigsäureanhydrid. %
				Verseifungszahl	Schmelzpunkt °C	
Paraffin, Ceresin	—	38—82	3,9—4,0	—	—	—
Cetylalkohol . . .	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	50	—	197,5	22—23	17,2
Octadecylalkohol . . .	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	59	0	180,0	31	15,5
Cerylalkohol . . .	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O	79	0	132,3	65	11,0
Melissyl(Myricyl)-alkohol . . .	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O	85	0	116,7	70	9,6
Cholesterin . . .	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	148,5	65,8 <sup>1)</sup>	131,1	114	10,9
Isocholesterin . . .	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	137—138	(65,8)	131,1	unter 100	10,9
Phytosterin, Sitossterin . . . . .	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	137—138	(65,8)	131,1	125,6—137	10,9
Stigmasterin . . .	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O	170	—	120,4	141	9,9
Walratölalkohole	?	25,5—27,5	64,6—65,8	161—190	—	—
Karnaubawachsalkohole . . .	?	88—90	—	104,9	—	10,2
Wollwachsalkohole . . .	?	44,4—48,9	36	136,2	—	10,84
Rohwollfettalkohole . . .	?	—	—	150,6	—	—
Bienenwachsalkohole . . .	?	75—76; 65—66,1	—	99—103; 94—102	—	6,5—7,7; 3,8—4,1
Bienenwachs-kohlenwasserstoffe	?	49,5—59,2	20—22	—	—	—
Walratalkohole . . .	?	46,7	—	148,9	—	15,64
Insektenwachsalkohole . . .	?	78	—	123,5	—	8,12—8,87

Steinkohlenteeröle geben beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wasserlösliche Sulfosäuren. Zur Trennung von Mineralöl und — annähernd — von Harzöl dient ihre Mischbarkeit mit Dimethylsulfat. Nach Valenta schüttelt man die Probe in einem Meßzylinder eine Minute mit dem 1½- bis 2fachen Volumen Dimethylsulfat und liest nach dem Absitzen der Schichten das Volumen des ungelöst gebliebenen Teiles ab. Zur Kontrolle kann man die Teeröle durch Kochen der Dimethylsulfatlösung mit Lauge abscheiden, nach dem Neutralisieren des überschüssigen Alkalis ausäthern und nach Verdunsten des Äthers wägen.

Ketone. Bisher wurde nur ein einziges Keton, das Montanon, im Montanwachs aus den Schweißkohlen und in Urteeren aus Braun-

<sup>1)</sup> Mittels Hüblerscher Jodlösung bestimmt. Die Wijssche Lösung gibt bis über 145.

kohlen aufgefunden. Die üblichen Ketonreaktionen sind bei den hochmolekularen Verbindungen kaum brauchbar. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung dient nach Grün u. Ulbrich (Chem. Umschau **23**, 57; 1916) die Reduktion zum sekundären Alkohol. Man bestimmt die Hydroxylzahl der Probe, reduziert mit Natrium und Amylalkohol wie üblich, verseift, zerlegt mit Säure, wäscht mit Wasser und isoliert die Substanz quantitativ. Nach sorgfältiger Entfernung jedes Lösungsmittels, insbesondere flüchtiger Alkohole, bestimmt man wieder die Hydroxylzahl. Die Differenz der beiden Hydroxylzahlen ergibt die Menge des neugebildeten Alkohols, die praktisch mit der ursprünglich vorhandenen Ketonmenge identisch ist.

### Einteilung der Fette und Wachse in Gruppen.

Die Fette werden teils nach ihrer Herkunft, teils nach ihren Eigenschaften geordnet. Man unterscheidet zwei Hauptgruppen: Pflanzenfette und Tierfette.

Die Pflanzenfette teilt man ein in feste und in flüssige Fette, Öle. Die festen Pflanzenfette unterscheiden sich in solche, in denen von gesättigten Säuren Palmitinsäure und Stearinsäure überwiegen, Pflanzentalge, und in solche, die vorwiegend Glyceride der Myristin-, Laurinsäure und noch niederer Homologer enthalten (Cocosöl- und Muskatbuttergruppe). Die fetten Öle werden in 3 Gruppen unterschieden: trocknende, halbtrocknende und nichttrocknende, ohne daß sich jedoch zwischen den halbtrocknenden Ölen und den trocknenden einerseits, den nichttrocknenden andererseits, scharfe Grenzen ziehen ließen. Die große Gruppe der nichttrocknenden Öle ist nicht systematisch geordnet. Man faßt soweit als möglich einzelne Öle nach der Herkunft zu Klassen zusammen. Manche Öle aus verwandten Pflanzen zeigen untereinander auch chemische Verwandtschaft, besonders ausgeprägt ist dies bei den Cruciferenölen, Rüböl, Senföl usw., bei anderen weniger.

Bei den tierischen Fetten ergibt sich eine natürliche Einteilung in solche von Landtieren und solche von Seetieren. Bei den Landtierfetten wird auch zwischen trocknenden, halbtrocknenden und nichttrocknenden unterschieden, doch ist diese Einteilung von geringer Bedeutung; eine besondere Klasse von Landtierfetten sind die Milchfette der Säugetiere. Bei den Fetten der Seetiere, meistens als Trane bezeichnet, unterscheidet man die Körperfette von Fischen, die von Seesäugetieren (Trane im engeren Sinne) und die Leberöle (Lebertrane). Eine besondere Klasse sind die großenteils oder hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Organfette von Seetieren, besonders gewisser Haifischfamilien.

Auch die Wachse werden in vegetabilische und animalische eingeteilt; die animalischen wieder in die flüssigen Wachse von Seetieren und in die festen Insektenwachse.

### Unterscheidung einzelner Gruppen von Fetten.

**Pflanzliche und tierische Fette.** Pflanzenfette enthalten nur Phytosterine, tierische Fette nur Cholesterine. Die Isolierung und Differenzierung der Sterine erfolgt nach S. 600.

Frische Pflanzenfette, die auch keiner starken chemischen Bleichung unterworfen waren, lassen sich durch frisch bereitetes Sergerisches Reagens (durch 2 Minuten langes Schütteln von 0,1 g feinstgepulvertem Natriummolybdat mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure dargestellt) von tierischen Fetten unterscheiden, sowie noch in Mischung mit der zehnfachen Menge tierischem Fett nachweisen. Man löst 5 ccm Öl in 10 ccm Äther, unterschichtet vorsichtig mit 1 ccm Reagens und schüttelt ganz kurz kräftig durch. Nach dem Absitzen wird die untere Schicht binnen einer Viertelstunde grün, später dunkelgrün bis (z. B. bei Baumwollsamölen) blau.

**Pflanzentalge und feste Fette der Cocosölgruppe.** Der Nachweis wird schon durch Bestimmung der Verseifungszahl erbracht; die ersteren zeigen Verseifungszahlen gegen 190 bis 200 oder wenig darüber, die anderen Verseifungszahlen bis rund 250. Die Fette der Cocosölgruppe werden auch an ihren Polenske-Zahlen erkannt.

**Trocknende und nichttrocknende Öle.** Nichttrocknende Öle zeigen Jodzahlen unter oder wenig über 100 und geben die Poutetsche Elaidinreaktion: Festwerden bei der Einwirkung nitroser Dämpfe (z. B. beim Schütteln des Öles mit Salpetersäure von 40 bis 42° Bé und Quecksilber), indem die einfach-ungesättigten Säuren bzw. ihre Glyceride in die höherschmelzenden alloisomeren Formen umgelagert werden. Allerdings gibt auch ein trocknendes Öl (Holzöl) die Reaktion. — Halbtrocknende Öle zeigen Jodzahlen bis gegen 130 bis 140, sie enthalten größere Mengen Linolsäure und keine oder höchstens wenig Linolensäure. — Trocknende Öle zeigen Jodzahlen bis fast 200, sie enthalten beträchtliche Mengen Linolensäure und geben dementsprechend größere Hexabromidzahlen (vgl. Tabelle S. 580). Die früher zur Unterscheidung verwendeten Reaktionen mit Wärmeentwicklung: Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure (Maumené), Brom (Hehner und Mitchell) oder Chlorschwefel (Fawsitt) auf die Öle, wobei die trocknenden wesentlich größere Temperatursteigerungen ergeben als die nichttrocknenden, sind heute überflüssig, nachdem in der Bestimmung der Jodzahlen und namentlich der Hexabromidzahlen exaktere Methoden vorliegen. Zu beachten ist aber, daß die Jodzahl kein Maß für die Trockenfähigkeit ist. Verschiedene Fischöle und Lebertrane zeigen fast ebenso hohe Jodzahlen wie gut trocknende Öle, absorbieren aber viel weniger Sauerstoff und trocknen nicht vollständig zu Häutchen ein. Die Bestimmung der Trockenfähigkeit bzw. des Sauerstoffaufnahmevermögens ist daher praktisch sehr wichtig, sie wird speziell in der Firnisindustrie und verwandten Zweigen nach dem sogenannten Glastafelverfahren vorgenommen (vgl. S. 635). Umgekehrt werden Schmälzöle für die Spinnerei und Weberei darauf geprüft, ob sie gegen den Luftsauerstoff genügend beständig und daher nicht feuergefährlich sind; s. S. 630.

**Unterscheidung der Trane von anderen Fetten.** Die Fette von Seetieren unterscheiden sich meistens schon durch den charakteristischen Geruch nach den Oxydationsprodukten der Clupanodonsäure und ihrer Homologen von den anderen Fetten. Ferner geben (abgesehen von den technisch nicht in Betracht kommenden Amphibien- und Rep-

tilienfetten) nur die Fette der Seetiere größere Octobromidzahlen, vgl. S. 595. Beide Erkennungsmerkmale fehlen bei den geruchlos gemachten (polymerisierten) und den gehärteten Tranen. Solche Tranprodukte können, ebenso wie die Trane selbst, durch die Reaktion von Tortelli und Jaffe (Chem. Ztg. 39, 14; 1915) nachgewiesen werden: 1 ccm sorgfältig entwässertes und durch Behandlung mit Bleicherden oder Tierkohlen vorgereinigtes Fett wird in einem kleinen Meßzylinder in 6 ccm Chloroform und 1 ccm eiskalter Essigsäure gelöst (von Hartfetten 5 ccm in 10 ccm Chloroform und 1,5 ccm Eisessig), 40 Tropfen einer 10 proz. Lösung von Brom in Chloroform zugesetzt, schnell durchgemischt und das Gefäß auf eine weiße Unterlage gestellt. Bei Gegenwart von Tranen tritt eine Rosafärbung auf, die bald in eine etwa 1 Stunde lang anhaltende Grünfärbung umschlägt. Die Reaktion versagte bisher nur bei sehr alten, verdorbenen und bei vollständig gehärteten Tranen.

Lebertrane geben beim Versetzen ihrer Lösung in 20 Teilen Schwefelkohlenstoff mit konzentrierter Schwefelsäure (nach anderen mit Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,72) an der Berührungsstelle eine blaue bis violette, bei ranzigen Tranen purpurrote Färbung.

#### Farbenreaktionen einzelner Öle.

Von den zahlreichen Reaktionen auf einzelne fette Öle, die zumeist durch mehr oder weniger spezifische Begleitstoffe der Öle bedingte Farbenreaktionen sind, haben sich nur die folgenden als zuverlässig erwiesen.

**Prüfung auf Sesamöl.** a) Baudouinsche Reaktion (offizielle Methode zur Prüfung von Margarine auf den vorgeschriebenen Sesamölgehalt). Sesamöl gibt infolge seines Gehaltes an Oxyhydrochinonmethylenäther (Sesamol) mit Furfurol und Salzsäure eine intensive Rotfärbung. Nach der Ausführungsform von Villavecchia und Fabris versetzt man 10 ccm Öl mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 0,1 ccm einer 2proz. absolut-alkoholischen Furfurollösung, schüttelt eine halbe Minute lang kräftig durch und läßt absitzen. Noch bei Gegenwart von 1% Sesamöl färbt sich die wässrige Schicht deutlich karmoisinrot. In Ermanglung von Furfurol wird die Reaktion in der ursprünglichen Form ausgeführt durch Übergießen von 0,1 g Rohrzucker mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,18 und Schütteln mit dem doppelten Volumen Öl, wobei Furfurol gebildet wird und mit dem Sesamol reagiert. Bei sehr alten Ölen wirkt die Reaktion wesentlich schwächer, bei mit Tierkohle vorbehandeltem Öl kann sie versagen. — Nachdem durch Teerfarbstoffe, die schon mit Salzsäure allein eine Rotfärbung geben, die Sesamolreaktion vorgetäuscht werden kann, müssen nach der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen vom 1. April 1898, die zu prüfenden Öle vor Anstellung der Reaktion solange mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 ausgeschüttelt werden, bis sich die Säure nicht mehr färbt.

b) Soltsiensche Reaktion. Nachdem durch wiederholtes Ausschütteln mit Salzsäure (s. oben) das Sesamol dem Öl entzogen werden kann, empfiehlt es sich, Öle, die eines Gehaltes an Salzsäure rot färbendem Farbstoff verdächtig sind, nach Soltsien zu prüfen, wobei die

Klasse	Gruppe	Öl	Kennzahlen							
			Spezifisches Gewicht	Erstar- rungs- punkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- (R.) oder Reichert- Meißl- (R.-M.) Zahl	Hehnerzahl	
			°C	°C	°C	%		%		
Trocknende Öle		Leinöl . . . . .	15,0,9305 bis 0,9375	-15 bis -30	-16 bis -20	189 bis 195,2	169 bis 192	0,0	92,5 bis 95,8	
		Perillaöl . . . . .	15 0,9305	—	—	188 bis 193	196 bis 203	—	95,9	
		Lallemantiaöl . . . . .	15,0,9336 bis 0,9338	— 35	—	185	162	1,55	93,3	
		Tungöl, chinesisches (japan.) Holzöl	15,0,9330 bis 0,9440	unter -17	—	190 bis 197	149 bis 176	—	95 bis 96,7	
		Candlenußöl (Bankul- nußöl) . . . . .	15,0,9200 bis 0,9274	—	-18	184 bis 194	150 bis 163	1,2 bis 2	95,5 bis 96,4	
		Hanföl . . . . .	15,0,9250 bis 0,9310	-27	—	190 bis 194	140 bis 166	—	—	
		Walnußöl . . . . .	15,0,9238 bis 0,9265	-27,5	—	192 bis 197	132,1 bis 133,9	0 bis 3,2	95,4 bis 96	
		Safloröl . . . . .	15,0,9340 bis 0,936	bis -29 -13 bis -18	-5	185 bis 195	126 bis 179	0 bis 2,5	90,8 bis 96,1	
		Mohnöl . . . . .	15,0,9240 bis 0,9370	-17 bis -19	-2	189 bis 197	131 bis 157	0,0	95,0 bis 95,0	
		Sonnenblumenöl . . . . .	15,0,9203 bis 0,9265	-16 bis -18	—	188 bis 194	119 bis 134	—	95	
		Nigeröl . . . . .	15,0,9248 bis 0,9270	-9	—	188 bis 192	—	0,1 bis 0,9	92 bis 94,1	
		Leindotteröl (Dtsch. Sesamöl) . . . . .	15,0,9200 bis 0,9329	-15 bis -19	—	185 bis 188	132 bis 153	—	94,1	
		Sojabohnenöl . . . . .	15,0,9222 bis 0,9341	-15 bis -18	—	190 bis 192	114 bis 137	0,45 bis 0,75	43 bis 96	
		Kürbiskernöl . . . . .	15,0,9197 bis 0,9280	-15 bis -16	—	188 bis 196	113 bis 130	0,4 bis 0,5	94,7 bis 96,2	
		Halbtrocknende Öle	Baumwollölgruppe	Maisöl . . . . .	15,0,9200 bis 0,9269	-10 bis -15	-9	188 bis 198	111 bis 130	0,33 bis 0,99
Kapoköl . . . . .	15,0,9200 bis 0,9235			—	—	189 bis 205	73 bis 129	3,3(?)	95,6 bis 95,8	
Baumwollsamensöl . . . . .	15,0,9049 bis 0,9300			-6 bis -1	—	191 bis 198	101 bis 117	—	95,6 bis 95,9	
Sesamöl . . . . .	15 0,921 bis 0,9244			-4 bis -6	—	186 bis 193	102 bis 106	0,17 bis 1,2	95 bis 95,9	
Bucheckernöl . . . . .	15,0,9200 bis 0,9225			-17 bis -17,5	—	191 bis 196	104 bis 111	—	95,2	
Paranußöl . . . . .	15,0,9170 bis 0,9185			-2,5 bis + 4	0	193 bis 202	90 bis 106	—	96,8	
Curcasöl, Purgiernußöl	15,0,9110 bis 0,9240			bis + 9 -7 bis	-4	193 bis 203	98 bis 110	0,11 bis 0,65	95,5	
Crotonöl . . . . .	15,0,9375 bis 0,9437			-16	—	193 bis 195 210 bis 216	102 bis 109	12,1 bis 13,6	88,9 bis 89,1	
Melonenkernöl . . . . .	15 0,9276			5	5,5	190 bis 193	101 bis 130	0,3 bis 1,7	95,1 bis 95,3	
Ravisonöl . . . . .	15,0,9146 bis 0,9217			-8	—	172 bis 179	108 bis 121	—	—	
Hederichöl . . . . .	15,0,9175 bis 0,9186			-8 bis -14	—	174 bis 176	105	—	94,3	
Rüböl (Colza) . . . . .	15,0,9110 bis 0,9175			+ 10 bis -10	—	172 bis 179	98 bis 104	0 bis 0,8	94,8 bis 96,3	
Schwarzsensöl . . . . .	15,0,9155 bis 0,9200			-15 bis -17,5	—	173 bis 181,9	96 bis 98,9 102 bis 122	—	94,2 bis 96,5	
Weißsensöl . . . . .	15,0,9125 bis 0,9214			-8 bis -16	—	170 bis 177	92 bis 122	—	94,2 bis 95,9	
Rettichöl . . . . .	15,0,9163 bis 0,9178			-10 bis -17	—	173 bis 181	92 bis 112	0,33	94,1 bis 95,9	
Jambaöl . . . . .	15,0,9150 bis 0,9158	-10 bis -12	—	172 bis 175	95 bis 96,2	—	96,5			
Nichttrocknende Öle	Mandelölgruppe	Kirschkernöl . . . . .	15 0,9230	-19 bis -20	—	192 bis 197	110 bis 122	0,33	94,4	
		Aprikosenkernöl . . . . .	15,0,9150 bis 0,9211	-14 bis -20	—	190 bis 195	96 bis 108	0 bis 2,6	95,4 bis 95,7	
		Pflaumenkernöl . . . . .	15,0,9127 bis 0,9202	-5 bis -20	—	188 bis 198	91 bis 121	0,77	95,8 bis 97,2	
		Pfirsichkernöl . . . . .	15,0,9167 bis 0,9232	unter -20	—	189 bis 192	92 bis 110	—	94	
		Mandelöl . . . . .	15,0,9175 bis 0,9200	-10 bis -21	—	190 bis 195	93 bis 105	2,6	95,8 bis 96,6	
		Olivenöl- gruppe	Arachisöl (Erdnußöl)	15,0,9110 bis 0,9256	-2 bis + 3	—	189 bis 197	86 bis 99	0 bis 1,6	94,9 bis 95,9
			Olivenöl . . . . .	15,0,9140 bis 0,925	-2 bis + 4	—	190 bis 195	80 bis 85	0,3 bis 0,86	94 bis 95,8
			Olivenkernöl . . . . .	15,0,9184 bis 0,9282	—	—	182 bis 188	81 bis 87	1,6 bis 2,4	—
			Traubenkernöl . . . . .	15,0,9202 bis 0,9262	-10 bis -17	—	189 bis 195	129 bis 142	0,4 bis 1,9	92 bis 93,7
			Ricinusöl . . . . .	15,0,9591 bis 0,9736	-12 bis -18	—	176 bis 191	81 bis 86	2,2 bis 2,8	—

# tigsten Fette und Wachse.

korrigiert und ergänzt von Dr. A. Eisenstein.

## fette

				Kennzahlen der Fettsäuren										
Refraktion		Acetylzahl	Acetylzahl	Säurezahl	Unverseifbares	Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Neutralsationszahl	Jodzahl		Refraktion	
Butterrefraktometer	Skalenteile					°C	°C				°C	Gesamtfettsäuren	Flüssige Fettsäuren	°C
40	72,5 bis 74,5	—	8,5 (?)	bis 3	0,5 bis 1,5	15	0,9158	12 bis 20	15 bis 24	191 bis 197	178 bis 209	190 bis 209	—	—
—	—	—	—	0,8 b. 7,6	0,4 b. 1,1	20	0,9235	— 5	—	197-199	199-210	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	11	22,2	—	166	—	—	—
—	—	—	—	2,4 bis 10,6	0,44 bis 0,69	—	—	31 bis 37	30 bis 49,4	188 bis 197	144 bis 169	179,7	—	—
25	76	—	—	bis 10	—	—	—	13 bis 18	18 bis 21	—	142-144	185,7	—	—
40	64,8 bis 68	—	—	1,1 b. 10	0,24 bis 0,95	—	—	14 bis 16,6	17 bis 19	200,2	122-125	167	—	—
40	63 bis 68,2	—	12,8 bis 16	0,4 bis 11,6	bis 0,7	15	0,9135	12 bis 16	16 bis 17	199	132 bis 148	140 bis 159	—	—
40	63,4	—	—	0,4 bis 17,7	0,5	100	0,8886	15,4 bis 16,5	20 bis 21	199	116 bis 139	149,6	—	—
40	62 bis 64	—	—	2 bis 6	0,3 bis 0,7	—	—	17 bis 18	17 bis 24	193	124 bis 134	154,3	—	—
40	63	—	—	bis 23	—	100/100	0,8886	28,2	—	—	113,9	147,5	—	—
—	—	—	—	0,8 b. 13	1,2	—	—	14 bis 16	18 bis 20	189,6	136 bis 138	165,4	—	—
25	73	—	—	2,6 bis 6	0,2 bis 1,06	—	—	16 bis 25	20 bis 29	183,5	108,4	—	—	—
25	70 bis 72,5	—	27,2	1,2 b. 20	—	—	—	24,5 bis 32	26,5 bis 29	—	—	—	—	—
25	71,5 bis 73,1	—	11,1 bis 11,5	1,5 bis über 130	1,3 bis 2,3	100	0,8529	13 bis 19	16 bis 23	198,4 bis 200	113 bis 126,4	136 bis 143,7	—	—
40	51 b. 57	—	—	1 b. 142	—	18	0,9162	28 bis 34	27 bis 38	190-204	77 b. 122	—	—	—
40	58,4	—	—	—	0,7 bis 1,6	100/15,5	0,8816	28 bis 40	34 bis 43	194 bis 204	105 bis 115	136 bis 151	48	51,4 bis 53,7
40	58 bis 60	—	—	—	—	—	—	18 bis 28	23 bis 32	197 bis 201	108 bis 120	126 bis 139	—	—
—	—	—	—	bis 4	—	—	—	17	23 bis 24	—	114	—	—	—
—	—	—	—	bis 80	0,85	—	—	27 bis 32,2	28 bis 30	196,7	99 bis 108	—	—	—
40	56,5	—	8,4 b. 9,0	1,2 b. 17	0,5 b. 0,6	—	—	25 bis 29	24 bis 30	—	105	—	—	—
40	68	—	19,8 bis 32,7	—	0,55	—	—	18,6 bis 19	—	201	111 bis 111,8	—	—	—
—	—	—	—	15 bis 34	1,1	—	—	36	39	192-201	128	—	—	—
20	71,5	—	—	4,8 b. 12 bis 16	1,4 b. 1,8	100	0,8802	—	—	—	126,1	124,2 (?)	—	—
—	—	—	—	—	1,3	—	—	11 bis 12	14 bis 16	179,5	109,1	—	—	—
40	58,5 bis 59,2	—	—	0,5 bis 12,5	0,4 bis 1	100	0,8758	11,7 bis 18,5	16 bis 22	176 bis 178	96 bis 105	114 bis 125	—	—
40	59,5	—	—	1,4 bis 3,6	1,2	—	—	6 bis 15,5	9 bis 17	176 bis 187	108 bis 126	119,8	—	—
40	58,5	—	—	2,5 bis 5,4	1,0	—	—	9 bis 10	12 bis 16	181 bis 185	94 bis 110	103,1	—	—
40	57,5	—	—	2,4 bis 7,2	0,9 b. 1,0	—	—	7 bis 15	11 bis 20	182 bis 189	97 bis 115	—	—	—
25	67,2	—	—	—	0,45 b. 1	—	—	11 bis 16	11 bis 21	173,8 bis 174	96,1	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	15 bis 17	16 bis 21	189	104 bis 114	124,7	—	—
40	56,8 bis 58	—	12,3	0,9 bis 1,6	1,2	15	0,9021	0 bis 16,5	2 bis 13,4	182 bis 203	99 bis 108	111,1 bis 111,8	—	—
25	63,1	—	—	0,6 bis 2	—	—	b. 0,911	12 bis 15	12,4 bis 22	200,5	95 bis 104	98 bis 102	—	—
40	55 bis 58,5	—	—	5,4 bis 6,6	0,35	90	0,9010	13 bis 13,5	3 bis 18,9	200 bis 205	94 bis 101	101 bis 104	—	—
40	56 bis 57,5	—	9,67(?)	0,8 bis 5,2	0,3	—	b. 0,911	5 bis 11,8	13 bis 14	196 bis 208	93 bis 96	101,7	—	—
40	54,1 bis 57,5	—	9,0 b. 9,1	bis 16	0,3 bis 0,94	100/100	0,8790	22 bis 32,5	27 bis 35	195 bis 193,3	95 bis 103	104 bis 128	—	—
40	54,1 bis 56,4	—	7,1	0,2 bis 5	0,5 b. 1,6	100/100	0,8749	21 bis 27	22 bis 31	193 bis 200	86 bis 90	88 bis 99	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	60	—	22,5 bis 173	14 bis 1,4	0,3 bis 1,4	25	0,8988	18 bis 28	21 bis 26	187,4 (?)	132 bis 141	151,7	—	—
40	65,5	—	149,9 bis 150,5	bis 1	0,3 bis 0,37	98/99	0,8960	3	13	183 bis 187	86 bis 94	106,9	—	—

## Pflanzen-

Klasse	Gruppe	Fett	Kennzahlen										
			Spezifisches Gewicht		Erstar-	Schmelz-	Verseifungs-	Jodzahl	Reichert- (R.) oder Reichert- Meißl- (R.-M.) Zahl	Hehnerzahl			
			° C		run-	punkt					z-	z	%
		° C	° C										
Vegetabilische Fette	Lorbeerölgruppe	Lorbeeröl . . .	15	0,9332 bis 0,9530	24 bis 25	32 bis 40	197 bis 210	66 bis 82	1,5 bis 5,4	83,5 bis 86,8			
		Mahuabutter . . .	100	0,8981	19 bis 22	28 bis 31	190 bis 194	53 bis 61	0,5 bis 0,9	94,82			
		Mowrahsamens- fett (M.-But- ter) . . . . .	50	0,9175	17,5 bis 18,5	25 bis 30	192 bis 194	50 bis 64	1,4 bis 1,7	93 bis 94,8			
		Makassaröl . . .	15	0,9240	10	22	221,5	48 bis 55	—	91,5			
		Sheabutter (Ga- lambutter) . . .	15	0,9175 bis 0,9177	17 bis 27	23 bis 32	190 bis 196	49	1,1 bis 2,6	94,8 bis 96,5			
	Kakaofettgruppe	Lorbeerölgruppe	Palmöl . . . . .	15	0,9210 bis 0,9470	31 bis 40,8	27 bis 43,2	196 bis 206	34 bis 61	0,5 bis 1,9	94,2 bis 98,7		
			Muskatbutter . . .	15	0,9450 bis 0,9960	39 bis 42	38,5 bis 57	148 bis 174	31 bis 65	1,6 bis 4,2	—		
			Mkányifett . . .	15	0,9298	30 bis 38	40 bis 46	186 bis 191	37 bis 41	1,2	95,7		
			Malabartalg . . .	15	0,9150 bis 0,9160	30,5	36 bis 37	188 bis 192	30 bis 41	0,22 bis 2,2	95,1 bis 95,2		
			Kakaobutter . . .	15	0,9450 bis 0,9760	20 bis 27	26 bis 36	191 bis 203	27 bis 38	0,2 bis 0,8	94,6		
		Kokosnußgruppe	Kakaofettgruppe	Chinesischer Talg <sup>1)</sup> . . . . .	15	0,9182 bis 0,9242	26,7 bis 37,7	36,5 bis 52,5	196 bis 206	19 bis 29,9	0,6 bis 1,2	95,7	
				Kokumbutter . . .	$d_{15}^{40}$	0,8952	27 bis 37	36 bis 43	186 bis 191	25 bis 34	0,1 bis 1,5	94,6 bis 95,6	
				Borneotalg . . .	15	0,8920 bis 0,963	22 bis 27	34 bis 45	191 bis 196	29 bis 31	—	95,7	
				Mocayaöl . . . .	$d_{15}^{100}$	0,8650 bis 0,8680	19,4 bis 24,9	21 bis 32	237 bis 255	16 bis 28,5	5,7 bis 7,2	—	
				Maripafett . . . .	$d_{15,5}^{100}$	0,8686	24 bis 25	23 bis 28,5	259 bis 270	9,5 bis 17,4	4,5	88,9	
			Kokosnußgruppe	Kakaofettgruppe	Palmkernöl . . .	15	0,9250 bis 0,9550	18,8 bis 24	25 bis 28	239 bis 257	12,4 bis 17,5	4,8 bis 5,9	89,9 bis 93,9
					Kokosnußöl . . .	15	0,9262	14 bis 25,5	20 bis 28	253 bis 268	7,7 bis 10	6,5 bis 8,5	82,4 bis 92,2
					Myrtenwachs . . .	15	0,9950	39 bis 43	40 bis 40	205 bis 211	3 bis 11	—	—
					Japanwachs . . .	15	0,9630 bis 1,006	45 bis 50	50 bis 54	207 bis 235	4 bis 15	—	89,8 bis 90,7
					Dikaöl (Obaöl, Wild-Mangoöl)	40	0,9140	27 bis 41	—	241 bis 250	3 bis 5	0,42	94,4
Kokosnußgruppe	Kakaofettgruppe	Morattifett . . .	20	0,9550 bis 0,9580	—	19 bis 25	200 bis 210	77 bis 99	0,6 bis 1,3	—			

1) Handelsware, besteht aus Stillingiaöl und Stillingialg.

## fette.

				Kennzahlen der Fettsäuren									
Refraktion		Acetyl- zahl	Säure- zahl	Unver- seif- bares	Spezifisches Gewicht		Erstar- rungs- punkt	Schmelz- punkt	Neutra- lisa- tions- zahl	Jodzahl		Refraktion	
Butter- refraktro- meter	° C				° C	° C				° C	° C	° C	Gesamt- fett- säuren
Skalen- teile			%										
40	72	—	4 bis 26	—	—	—	14,3 bis 15,1	—	—	81,6 bis 82	—	—	—
40	52,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	51,9 bis 53	—	12 bis 60	2	—	—	38 bis 40,3	39 bis 45	188 bis 192	52 bis 59	87,3	—	—
—	—	—	6 bis 36	3,12	—	—	51 bis 53	52 bis 55	191	50 bis 58	103	—	—
40	39	—	9,2 bis 29	4 bis 10	—	—	47 bis 53,8	—	194	54 bis 57	90,8	—	—
40	47	—	30 bis 181	—	$d_{15,5}^{99}$	0,8360	35 bis 49	46 bis 50	206,2	50 bis 53,4	94 bis 99	—	—
40	38 bis 85	—	bis 40	—	—	—	40 bis 45	42,5 bis 49	—	31,6	93,5	—	—
—	—	—	11 bis 23	0,5 bis 1,2	—	—	57 bis 61	59 bis 61	—	38 bis 42	—	—	—
40	42 bis 47,5	—	2,6 bis 3,8	4,9	—	—	51 bis 57	56,6	—	47,4	—	—	—
40	46 bis 47,8	—	1 bis 2,3	0,2 bis 0,4	—	—	45 bis 51	48 bis 53	190	—	—	—	—
40	41 bis 47	—	2 bis 22	1,0	—	—	45 bis 54	53 bis 57	202 bis 212	30 bis 39	97	—	—
40	46	—	3 bis 10	—	—	—	59,4	60 bis 61	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,5 bis 1,9	—	—	48 bis 54	53 bis 55	—	31,5	—	—	—
40	37,2 bis 40,1	—	0,8 bis 9	—	$d_{15,5}^{99}$	0,8380	20 bis 23,5	23 bis 25	254 bis 262	19,7 bis 20,3	—	—	—
—	—	—	8,1 bis 13	—	$d_{15}^{100}$	0,8230	25	27,5 bis 28,5	—	12,2 bis 17	—	—	—
40	36 bis 36,9	—	6,4 bis 116	—	—	—	20,0 bis 25,5	24,5 bis 28,5	256 bis 261	12 bis 13,6 (?)	—	40	21,6
40	33,5 bis 36,3	9,5	—	0,18 bis 0,3	40	0,8800	16 bis 25,2	24 bis 27	258 bis 273	8,3 bis 9,3	31,9 bis 54	—	—
40	55	—	3 bis 5	—	$d_{15,5}^{99}$	0,8370	46	—	230	—	—	—	—
40	47 bis 49,7	—	7 bis 32	0,7 bis 1,6	$d_{15,5}^{99}$	0,8482	53 bis 59,4	56 bis 62	—	—	—	—	—
40	36,5	—	4 bis 19	0,7 bis 1,4	—	—	34,8 bis 38,1	40,8	254,8	14,5	—	—	—
40	64 bis 71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Klasse	Gruppe	Öl	Kennzahlen							
			Spezifisches Gewicht	Erstar- rungs- punkt	Schmelz- punkt	Versei- fungs- zahl	Jodzahl	Reichert- (R.) oder Reichert- Meißl- (R.-M.) Zahl	Hehnerzahl	
			° C	° C	° C				%	
Öle v. See- tieren	Fischöle	Menhadenöl . . . . .	15	0,9284 bis 0,9359	bis 4	—	188 bis 193	160 bis 185	2,2	—
		Sardinenöl . . . . .	15	0,9316 bis 0,9347	—	—	190 bis 136	156 bis 193	—	95,6 bis 97,1
		Japan. Sardinenöl (Japan. Fischöl) . . . . .	15	0,916 bis 0,9283	—	20 bis 22	185 bis 192	100 bis 164	—	95,5 bis 97,0
		Heringsöl . . . . .	15	0,9202 bis 0,9391	—	—	170 bis 193	101 bis 117	—	95,0 bis 95,9
		Stichlingsöl . . . . .	15	—	—	—	183 bis 191	162	—	95,8
		Störöl . . . . .	15	0,9236	—	—	186,3	125,3	—	—
		Sprottenöl . . . . .	15	0,9274	—	—	194,5	122 bis 142	2,4	95,1
		Dorschleberöl . . . . .	15	0,9217 bis 0,9410	0 bis -10	—	182 bis 188	150 bis 175	0,4 bis 0,76	93 bis 96,5
		Kabeljauleberöl . . . . .	15	0,9238	—	—	188	154	—	95,3
		Skateleberöl . . . . .	15	0,9298 bis 0,9307	—	—	185 bis 188	157	—	94,7
	Leberöle	Thunfischleberöl . . . . .	—	—	—	—	—	155,9	—	95,8
		Haifischleberöl (arktisch) . . . . .	15	0,9163 bis 0,9186	—	—	146 bis 164	110 bis 134	—	87 bis 92,5
		Haifischleberöle von Spinacideen und Squalideen . . . . .	15	0,8666 bis 0,9254	bis 10	—	15 bis 150	90 bis 360	—	—
		Sejleberöl . . . . .	15	0,9245 bis 0,9300	—	—	177 bis 189	161 bis 180	0,4 bis 0,7	94 bis 95,7
		Seehechtleberöl . . . . .	15	0,9270	—	—	190,7	—	—	—
		Rochenleberöl . . . . .	15	0,9161 bis 0,9345	22 bis 25	—	160 bis 193,8	104 bis 178	0,23 bis 2,66	93,2 bis 96
		Lingleberöl . . . . .	15	0,9200 bis 0,9245	—	—	181 bis 188	132 bis 152	0,2	—
		Robbentran . . . . .	15	0,9400 bis 0,9310	-3 bis +3	—	178 bis 196	122 bis 162	0,07 bis 0,22	92,8 bis 96
		Walischtran . . . . .	15	0,9140 bis 0,9307	—	—	186 bis 192	130 bis 140	0,7 bis 2,0	93,5
		Trane	Delphintran (Kör- peröl) . . . . .	15	0,9266	-3 bis 5	—	197 bis 203	99 bis 126	5,6
Delphintran (Kinn- backenöl) . . . . .	—		—	—	—	290	32,8	65,6	66,3	
Meerschweintran (Körperöl) . . . . .	15		0,9256 bis 0,937	—	—	195 bis 224	119 bis 132	11 bis 47	85 bis 91	
Meerschweintran (Kinnbackenöl) . . . . .	15		0,9258	—	—	253 bis 272	21 bis 49	95 bis 131	68 bis 72	
Hammelklauenöl . . . . .	15		0,9175	0 bis 1,5	—	194,8	74 bis 74,4	—	—	
Pferdefußöl . . . . .	15		0,9130 bis 0,9270	—	—	195 bis 196,8	73 bis 90	—	—	
Öle v. Land- tieren	Ochsenklauenöl . . . . .	15	0,9140 bis 0,9190	-3 bis +1,5	—	189 bis 199	65 bis 77	1,0	95,2 bis 95,5	
	Eieröl . . . . .	15	0,9144	8 bis 10	22 bis 25	184 bis 198	64 bis 82	0,4 bis 0	95,2	

## fette.

Refraktion		Kennzahlen der Fettsäuren											
Butterrefraktometer		Acetylzahl	Säurezahl	Unverseifbares	Spezifisches Gewicht		Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl		Refraktion	
° C	Skalenteile		KOH mg	%	° C		° C	° C		Gesamtfettsäuren	Flüssige Fettsäuren	° C	
40	71,3 bis 72	---	0 bis 10,8	0,6 bis 2,2	---	---	---	---	---	---	---	---	---
40	56 bis 66,5	---	1,4 bis 21,6	0,5 bis 1,6	---	---	---	27,6 bis 36,2	177,2 bis 185	---	---	---	---
40	---	---	6,2 bis 34	0,5 bis 2,0	---	---	28,2	35,4 bis 36,2	180 bis 198	171 bis 197	---	---	---
40	63,2 bis 66,8	---	0 bis 80	1	---	---	27	28,5 bis 31,5	189 bis 193	108 bis 112	---	---	---
---	---	---	21,6	1,7	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	0,23	1,8	---	---	---	---	---	---	---	---	---
25	76	8,8	6 bis 8	1,4	---	---	25,4	27,9	196	147,6	---	---	---
40	66 bis 71	4	---	0,6 bis 1	---	---	13 bis 24,3	21 bis 26	190 bis 195	164 bis 171	---	---	---
---	---	---	---	1,1	---	---	---	---	---	---	---	---	---
40	73,5	10,6	0,7	1 bis 1,1	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	0,2 bis 34	1 bis 1,8	---	---	---	---	190	---	---	---	---
---	---	11,9	2,6 bis 12	10 bis 21	---	---	15,2	20,9	199,7	---	---	---	---
---	---	---	0 bis 3	10 bis 90	---	---	---	---	---	---	---	---	---
25	77	---	1,9	0,7 bis 6,5	---	---	31	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	1,4 bis 11,3	1 bis 11	1,5 bis 12,6	---	---	21 bis 28,8	28 bis 37	170 bis 200	---	---	---	---
40	65	0,6 bis 10	---	1 bis 6,4	---	---	---	---	---	---	---	---	---
40	64 bis 65	---	0,4 bis 10	0,4 bis 0,8	---	---	15,5 bis 19	22 bis 33	190 bis 196	186 bis 201	---	---	---
40	56	---	---	1,5	---	---	14 bis 33,5	43,3	---	130 bis 132	144,7	---	---
20	63,6	---	---	2,0	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
40	46,3	---	0,2 bis 1	0,67 bis 3,4	---	---	18	---	203 bis 207	126	---	---	---
---	---	---	---	16,4	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	20 bis 21	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	27 bis 28,6	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	0,42 bis 0,65	100	0,8713 bis 0,8800	16 bis 26,5	28 bis 30,8	191 bis 206	62 bis 77	---	---	---
40	50 bis 64,3	3,8	1,2	1,6 bis 5,1	---	---	34 bis 39	---	194,9	72 bis 74	---	---	---

Klasse.	Gruppe	Fett	Kennzahlen								
			Spezifisches Gewicht		Erstar- rungs- punkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- (R.) oder Reichert- Meißl- (R.-M.) Zahl	Hehnerzahl	
			°C		°C	°C				%	
Tierische Fette	Halbtrocknende Fette	Hasenfett . . . . .	15	0,9288 bis 0,9397	17 bis 23	35 bis 46	198 bis 205	81 bis 119	1,5 bis 4,8	95 bis 95,5	
		Kaninchenfett (wild)	15	0,9345 bis 0,9435	17 bis 22	35 bis 38	198 bis 200	96 bis 102	1,4	—	
		Kaninchenfett (zahn)	15	0,9342	22 bis 24	40 bis 42	202,6	69,6	5,6	—	
		Wildentenfett . . . . .	—	—	15 bis 20	—	198,5	84,6	2,6	—	
		Hausentenfett . . . . .	—	—	19,1 bis 24	36 bis 39	214,3	58 bis 62	—	—	
	Nichttrocknende Fette	Tierische Fette	Pferdefett . . . . .	15	0,9160 bis 0,9461	20 bis 48	20 bis 54	193 bis 200	— bis 94	0,44 bis 2,14	94,8 bis 95,5
			Pferdemarkfett . . . . .	15	0,9204 bis 0,9221	20 bis 24	35 bis 39	199,7 bis 200	77,6 bis 80,6	2,0	—
			Pferdeknochenfett . . . . .	15	0,8652	—	—	184 bis 199	62 bis 89	—	94,7
			Gänsefett . . . . .	15	0,9227 bis 0,9302	17,5 bis 22	25 bis 30,4	191 bis 198	58 bis 71	0,2 bis 2,0	92,4 bis 95,9
			Schweinefett . . . . .	15	0,9310 bis 0,938	22 bis 32	33 bis 51	193 bis 200	46 bis 77	0,3 bis 0,9	95,1 bis 96,2
			Rindermarkfett . . . . .	15	0,9311 bis 0,938	29 bis 31	37 bis 45	195 bis 200	39 bis 55	2,2	—
			Knochenfett v. Rind	15	0,8589 bis 0,916	15 bis 17	21 bis 22	190 bis 198	45 bis 56	—	—
			Rindstalg . . . . .	15	0,9250 bis 0,9290	35 bis 38	42 bis 49	190 bis 200	32 bis 47	0,5	94,7 bis 96,1
			Hammeltalg . . . . .	15	0,9370 bis 0,9610	32 bis 42	44 bis 55	194 bis 196	31 bis 46	—	93,9 bis 95,5
			Butterfett . . . . .	15	0,926 bis 0,9443	19 bis 25	28 bis 34	220 bis 245	28 bis 38	24 bis 32,8	86,5 bis 90
Hirschtalg . . . . .	15	0,9670	39 bis 48	48 bis 52	199 bis 204	19 bis 25	3,3	—			

## Wachse

Klasse	Gruppe	Wachs	Kennzahlen					
			Spezifisches Gewicht		Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl
			°C		°C	°C		
Tierische Wachse	Flüssige Wachse	Walratöl . . . . .	15,5	0,8750 bis 0,8900	—	—	123 bis 147	81 bis 84
		Döglingtran . . . . .	15	0,8799 bis 0,8808	—	—	121 bis 130	80 bis 85
	Pflanzenwachse	Karnaubawachs . . . . .	15	0,990 bis 0,999	80 bis 81	83 bis 86	70 bis 86	10,1 bis 13,5
		Candelillawachs . . . . .	15	0,936 bis 1,002	63,8 bis 68	65,3 bis 92	46 bis 64	5,2 bis 21,6
		Wollwachs (roh) . . . . .	—	—	—	38,5	77 bis 108	10 bis 29
	Tierische Wachse	„ (gereinigt)	15	0,9322 bis 0,9442	30 bis 40	31 bis 42	84 bis 127	15 bis 28
		Bienenwachs . . . . .	15	0,964 bis 0,9700	60 bis 63	61 bis 64,5	91 bis 96,5	7 bis 11
		Wabrat . . . . .	15	0,905 bis 0,960	43 bis 48	42 bis 49	125 bis 131	5 bis 10
		Insektenwachs (Chin. Wachs) . . . . .	15	0,9260 bis 0,9700	80 bis 81	81 bis 83	63 bis 93	—



Farbstoffe nicht stören. 2 bis 3 Vol. Öl werden im doppelten Vol. Benzin, Siedep. 70 bis 80°, gelöst, mit 3 Vol. Bettendorfschem Reagens (konzentrierte Zinnchlorürlösung mit Chlorwasserstoff gesättigt) bis zur gleichmäßigen Mischung geschüttelt, in 40° warmem Wasser absitzen gelassen und dann bis zur Höhe der Zinnchlorürlösung in Wasser von 80° getaucht. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die untere Schicht rot. Der Träger dieser Reaktion wird dem Öl durch Schütteln mit Salzsäure nicht entzogen.

**Prüfung auf Baumwollsamensöl.** a) Halphensche Reaktion. Je 2 ccm Öl, 1 proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff (oder nach Utz in Pentachloräthan) und entweder Amylalkohol oder besser ein Tropfen Pyridin werden im Kochsalzbad  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde lang erhitzt, wobei selbstverständlich für Kondensation des abdestillierenden Schwefelkohlenstoffs Sorge zu tragen ist. Bei Gegenwart von noch  $\frac{1}{4}$ % Baumwollsamensöl tritt eine charakteristische Rotfärbung ein. Kapoköl, das technisch zwar wenig in Betracht kommt, gibt dieselbe Reaktion allerdings noch intensiver. Zur Unterscheidung beider Öle prüft man die Chloroformlösung mit 2 proz. absolut-alkoholischer Silbernitratlösung, wobei Kapoköl eine kaffeebraune, Baumwollsamensöl eine gelbe Färbung gibt.

b) Becchische Reaktion. Diese Reaktion, die nicht ganz so zuverlässig wie die Halphensche ist, wird am besten in der von Tortelli und Ruggeri vorgeschlagenen Ausführungsform angestellt. Man löst 5 g der flüssigen Säuren des Fettes (s. S. 588) in 10 ccm 95 proz. Alkohol, setzt 1 ccm einer 5 proz. Silbernitratlösung zu und erhitzt auf 70 bis 80°. Bei Gegenwart von Baumwollsamensöl färben sich die Säuren infolge Reduktion des Silbernitrats durch aldehydische Ölbestandteile dunkel. Stark erhitzte Öle geben die Reaktion schwach oder gar nicht.

c) Salpetersäurereaktion. Diese ist im allgemeinen am wenigsten zuverlässig, kann aber, weil sie auch bei erhitzt gewesenen Ölen eintritt, als Vorprobe zum Nachweis größerer Zusätze dienen. Man schüttelt die Probe mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (spez. Gew. 1,375) und läßt einige Zeit, bis 24 Stunden, stehen. Es tritt eine rot- bis kaffeebraune Färbung auf.

**Prüfung auf Holzöl.** Mc Ilhineysche Reaktion (beruhend auf der Petrolätherunlöslichkeit des mit Jod behandelten Holzöls). 5 g Öl werden mit 10 ccm Eisessig zur klaren Lösung erhitzt und mit 50 ccm einer heißen 1,5 proz. Lösung von Jod in Eisessig versetzt. Nach einer halben Stunde setzt man 50 ccm Petroläther zu, schüttelt im Scheidetrichter noch zweimal mit Petroläther aus, wäscht die Petrolätherschicht erst mit Wasser säurefrei, dann mit Jodkaliumlösung jodfrei, schließlich wieder mit Wasser. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wird der Rückstand gewogen. Holzöl gibt (bei Abwesenheit anderer Öle) keinen Rückstand.

Die Farbenreaktionen auf Trane und speziell auf Lebertrane sowie auf Harzöle wurden bereits beschrieben.

# Erzeugnisse der Fettindustrie.

Von

Dr. Ad. Grün, Chefchemiker der Georg-Schicht A.-G. Aussig.

## A. Rohstoffe und Nebenprodukte der Ölmüllerei.

(Ölsaaten, Ölkuchen, Extraktionsmehle.)

**Probenahme.** Das Musterziehen von Ölsaamen erfolgt nach Übereinkommen. Z. B. wird jedem Sack oder von einer größeren Sendung jedem zweiten, dritten usw. Sack eine bestimmte Menge entnommen, worauf man die Einzelmuster gut durchmischt und zusammen zerkleinert oder ein Durchschnittsmuster zieht und möglichst rasch zerkleinert. Je nach Übereinkommen bestimmt man auch durch Abzählen und Wägen das „Tausend-Korn-Gewicht“. Ebenso wird die Zahl der sog. Beischlüsse, der fremden Öl- und Unkrautsamen durch Auszählen bestimmt.

Von Ölkuchen sind bei größeren Lieferungen mindestens zwölf ganze Kuchen von verschiedenen Stellen zu nehmen. Man schlägt sie in walnußgroße Stücke und nimmt nach gründlicher Durchmischung ein Muster von 2 kg.

Die Untersuchung der Ölsaaten einerseits und der ausgepreßten Ölkuchen und der Extraktionsmehle andererseits ist im wesentlichen dieselbe.

Die Prüfung der äußeren Beschaffenheit umfaßt vor allem die Bestimmung der Samenart, deren Reinheitsgrad, d. h. die Mengen der Verunreinigungen wie fremde Ölsaaten, Unkrautsamen, etwaige absichtliche Zusätze wie Kornausputz, Sägemehl, in besonderen Fällen die wertlosen Abfälle der Steinnuß, ferner die Feststellung ob Schalen oder Hülsen vorhanden (Kuchen aus geschälten Samen sind natürlich wertvoller), schließlich die Prüfung auf Pflanzenparasiten, besonders Schimmelpilze. Ein gewisser Gehalt an fremden Samen ist, weil unvermeidlich, erlaubt und zwar je nach der Samenart bis zu einem mehr oder weniger hohen Prozentsatz; z. B. bei Leinsaat 4% Unkrautsamen oder 8% fremde Ölsaamen, bei anderen Saaten 2 bis 5% Unkraut- bzw. das Doppelte an fremden Ölsaamen. Von absichtlich zugesetzten Unkrautsamen — wie Kornausputz — unterscheiden sich die aus der Ölsaat stammenden dadurch, daß sie infolge des Pressens verletzt sind.

Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Prüfung, ob nicht Samen bzw. Rückstände solcher vorliegen oder beigemischt sind, die gesundheits-

schädliche Stoffe enthalten, entweder giftige wie die Samen von Ricinus, Croton, Bilsenkraut (besonders im Mohn) oder zwar ungiftige aber doch schädliche Stoffe wie die Samen bzw. Rückstände von indischem Raps, Senf, Mowrah u. a. m. Diesbezüglich siehe bes. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 4. Aufl., Berlin 1911.

**Vorbereitung zur Analyse.** Die Durchschnittsprobe wird zur Vermeidung von Fettverlusten zunächst nur grob zerkleinert (sehr fettreiches Material nur so weit, als zur Wägung und Einfüllung in den Apparat nötig ist), geringe Mengen in der Reibschale, die hierauf mit dem Extraktionsmittel auszuspülen ist, größere Mengen in einer kleinen Mühle, z. B. in einer Kaffeemühle. Großstückiges Material wie Kopra zerschlägt man mit dem Hammer in Stücke von Haselnußgröße oder zerschneidet die möglichst kalten Stücke mit dem Messer und zerkleinert dann ein Durchschnittsmuster in der Mühle oder auch einfach auf einem weitzmaschigen Reibeisen.

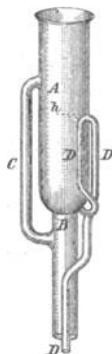


Fig. 1.  
Extraktions-  
apparat von  
Soxhlet.

**Bestimmung des Fettgehaltes.** Diese erfolgt durch erschöpfende Extraktion. Als Extraktionsmittel verwendet man im allgemeinen am besten bis 60° siedenden Petroläther. Äther, Äther-Petroläthermischung, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl. lösen zwar die meisten Fette schneller, sie lösen aber auch mehr Nichtfette wie Farbstoffe, Alkaloide, Harze usw. Zur Extraktion von Fetten, die in Petroläther unlösliche Bestandteile enthalten (z. B. oxydierte Öle) muß man reinen, d. h. mit Wasser von etwaigem Alkoholgehalt befreien und dann getrockneten Äther anwenden. Übrigens wird auch sonst häufig mit Äther extrahiert. Vor der Extraktion mit Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist vorsichtig bei 95 bis 100° unter Ausschluß von Sauerstoff 2 bis 3 Stunden lang zu trocknen. Extrahieren mit Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff erfordert keine Vortrocknung. Der fast ausschließlich verwendete Extraktionsapparat von Soxhlet (Fig. 1) ist ein geschlossener Glaszylinder A, an dessen runden Boden ein weites, unten abgechrägtes Rohr B angesetzt ist, das mit dem Zylinder A einerseits durch das Dampfleitungsrohr C, andererseits durch das Heberrohr D verbunden ist; A ist durch Kork oder Schliff mit einem Rückflußkühler (am besten nach Dimroth) verbunden, B in derselben Weise mit einem 100 bis 250 ccm fassenden weithalsigen Kölbchen. Der Apparat wird auf ein Wasserbad oder ein elektrisch geheiztes, auf niedrigere Temperaturen einstellbares Sandbad montiert; gewöhnlich werden mehrere Apparate zu einer Batterie vereinigt.

Man wägt 5 bis 10 g Substanz — von fettarmem Material entsprechend mehr — in eine Soxhletpatrone oder besser in eine kleine Hülse, die man sich durch Falten eines 11 cm-Rundfilters um einen Holzzyylinder von 3 cm Durchmesser leicht selbst verfertigen kann, bedeckt mit einem Bausch entfetteter Baumwolle und setzt die Hülse so auf eine Unterlage von Glasperlen oder Watte in den Extraktor, daß

Man wägt 5 bis 10 g Substanz — von fettarmem Material entsprechend mehr — in eine Soxhletpatrone oder besser in eine kleine Hülse, die man sich durch Falten eines 11 cm-Rundfilters um einen Holzzyylinder von 3 cm Durchmesser leicht selbst verfertigen kann, bedeckt mit einem Bausch entfetteter Baumwolle und setzt die Hülse so auf eine Unterlage von Glasperlen oder Watte in den Extraktor, daß

ihr Rand bis  $h$  reicht. Dann beschickt man das mit einigen Siedesteinchen gewogene Kölbchen mit 50 bis 100 ccm Lösungsmittel, setzt den Extraktor auf das Kölbchen, füllt ihn mit der Flüssigkeit, bis sie durch das Heberrohr abläuft, verbindet mit dem Rückflußkühler und erwärmt das Kölbchen zum schwachen Sieden des Lösungsmittels. Man stellt auf 2- bis 3maliges Abhebern in der Minute ein. In gewissen Zeitabschnitten prüft man, ob die Extraktion beendet ist, indem man eine Probe aus dem Extraktor auf ein Uhrglas laufen und eindunsten läßt. Für diesen Zweck eignet sich die von Lewkowitsch angegebene Form des Soxhletschen Apparates (Fig. 2) besser als die ursprüngliche.

Wenn nichts mehr extrahiert wird, entleert man bei sehr exakten Bestimmungen die Hülse in eine Reibschale und verreibt den Inhalt mit etwa der Hälfte bis zwei Drittel seines Gewichtes an grießförmigem Quarzsand. (Fettarmes Material kann man direkt mit Quarzsand verreiben, länger — bis 12 Stunden — extrahieren und so die Unterbrechung der Extraktion und die zweite Zerkleinerung ersparen.) Hierauf bringt man die nunmehr staubfeine Masse quantitativ in die Hülse zurück, wischt die Reibschale mit Watte aus, legt die Watte in die Hülse, bringt die Extraktion wieder in Gang und läßt sie noch 2 Stunden gehen. Dann wird abgestellt, und die noch im Extraktor befindliche Flüssigkeit ablaufen gelassen. Aus dem Kölbchen wird das Lösungsmittel abdestilliert; die letzten Reste entfernt man am besten durch Einblasen von trockenem Kohlendioxyd, trocknet den Kolbeninhalt bei höchstens  $85^{\circ}$  (nach Vorschrift des Verbandes der deutschen Ölmühlen bei  $60^{\circ}$ ) bis zum konstanten Gewicht und wägt. Wenn genau 10g Substanz eingewogen wurden, ergibt das Gewicht des Rückstandes, multipliziert mit 10, direkt den Prozentgehalt. Bei Kuchen und Mehlen ergibt schon der Fettgehalt, ob Preß- oder Extraktionsrückstände vorliegen; erstere enthalten wenigstens 4 bis 5%, letztere höchstens 1 bis 2% Fett.

Der Rückstand wird gewöhnlich als Fett angesprochen, ist auch in den meisten Fällen praktisch reines Fett, richtiger ist aber doch die Bezeichnung Petrolätherextrakt (bzw. Ätherextrakt usw.), weil er je nach dem Untersuchungsmaterial auch noch merkliche Mengen anderer Extraktivstoffe enthalten kann, abgesehen von Farbstoffen auch Harze, Alkaloide, ätherische Öle, u. a. m., die vor der analytischen Untersuchung des Fettes zu entfernen sind.

Das extrahierte Fett wird allenfalls nach den im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Methoden untersucht. Bei Rückständen interessiert vor allem der Säuregehalt, der je nach der Ölgewinnung (Extraktion oder Pressung), dem Alter und der Aufbewahrung des Materials, insbesondere aber nach dem Lipasengehalt des ursprünglichen Samens sehr verschieden ist.

Andere Bestimmungen. Für die genauere Untersuchung von Saaten, insbesondere aber von Ölkuchen und -Mehlen kommen noch in Be-

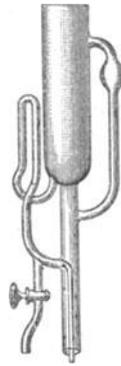


Fig. 2.  
Extraktions-  
apparat von  
Soxhlet-  
Lewkowitsch.

tracht: Rohprotein, Reinprotein, verdauliche Stickstoffsubstanz, Rohfaser, stickstofffreie Extraktstoffe (vorwiegend Kohlehydrate), Asche und Salze. In den meisten Fällen sind aber außer Fett und Feuchtigkeit höchstens noch die Gehalte an Rohprotein und Rohfaser zu bestimmen. Das Rohprotein ergibt sich aus dem wie üblich nach Kjeldahl bestimmten Stickstoffgehalt (s. Bd. II, S. 1181) durch Multiplizieren desselben mit dem „Proteinfaktor“. Dieser ist bei den pflanzlichen Proteinen, entsprechend ihrem größeren N-Gehalt; kleiner als der gewöhnlich mit 6,25 angenommene Faktor für tierisches Protein und zwar nach Ritthausen (Landw. Versuchsstation 47, 391; 1896):

Für Preßkuchen von Lein-, Hanf-, Erdnuß-, Sesam-, Baumwollsamem, Steinobstkernen, Sonnenblumen, Kürbiskernen, Kokosnuß	= 5,50,
u. a. m.	
für Raps-, Rüben u. Sojabohnen	= 6,00.

Der Gehalt an Rohfaser (Holzfaser) (vgl. Bd. II, S. 1182) wird am besten nach dem Verfahren von König bestimmt, durch Herauslösen der übrigen Bestandteile mittels einer Lösung von Glycerinschwefelsäure in überschüssigem Glycerin; es hat gegenüber den zahlreichen anderen Verfahren den Vorteil, eine praktisch pentosanfreie Faser zu geben.

## B. Speisefette.

Die für uns wichtigsten Nahrungsfette sind Butter bzw. Butterfett, Schweineschmalz, Margarine, Pflanzenfette, besonders solche der Kokosölgruppe, Kunstspeisefett (Kunstschmalz). Die Untersuchungsmethoden teilt man zweckmäßig ein in 1. Qualitätsprüfungen, die bei allen Nahrungsfetten im wesentlichen gleich sind und 2. Methoden zur Feststellung der Art des Fettes, die, abgesehen von den allgemein anwendbaren Bestimmungen gewisser Kennzahlen usw., verschieden sind.

### 1. Qualitätsprüfung<sup>1)</sup>.

a) Probenahme. Bei festen Fetten werden von verschiedenen Stellen des Vorrates, Oberfläche, Boden und Mitte, Proben gezogen; bei halbfesten ist die ganze Masse vorher gründlich zu durchmischen. Man bewahrt oder versendet die Probe — im Gewicht von mindestens 250 g — in sorgfältig gereinigten, möglichst luft- und lichtdicht verschlossenen Gefäßen aus Porzellan, Steingut, dunklem Glase u. dgl.

b) Sinnenprüfung. Vor allem prüft man, ob das Fett wohl-schmeckend ist oder ranzig, kratzend, bitter oder sonst irgendwie unangenehm oder fremdartig schmeckt. In zweifelhaften Fällen wird ein Koch-, Brat- oder Backversuch angestellt.

Bei der Geruchsprüfung ist auf ranzigen, saueren, schimmeligen, fauligen, dumpfen oder auch nur talgigen oder öligen Geruch zu achten. Die Färbung darf nicht fremdartig oder ungleichmäßig sein. Bei der

<sup>1)</sup> Vgl. „Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel“, herausgegeben vom k. Gesundheitsamt, Berlin 1912.

Konsistenzprüfung stellt man fest, ob das Fett weich, streichbar oder körnig, hart, der Butter, dem Butterschmalz oder dem Schweineschmalz ähnlich ist. — Irgendwie bedenkliche Proben werden mikroskopisch auf Schimmelpilze, Bakterien oder Hefen geprüft.

Schmeckt oder reagiert das Fett sauer, so bestimmt man den Säuregrad nach S. 561.

c) Wassergehalt. Wasserarme Fette trocknet man, mit Sand gemischt, im Wäggläschen, wie S. 534 angegeben. In Butter und Margarine, die Emulsionen von Wasser in Fett darstellen, wird das Wasser nach der Xylolmethode (Bd. III, S. 341) oder auch bloß nach einem der vielen Schnellverfahren bestimmt.

d) Prüfung auf Konservierungsmittel. Einen Analysengang zur Aufsuchung der wichtigsten Konservierungsmittel hat Vollhase (Chem.-Ztg. 37, 312; 1913) angegeben: 50 g Fett werden mit 100 ccm siedendem Wasser, das 1 bis 2 Tropfen 15 proz. Natronlauge enthält, und 10 g geschmolzenem Paraffin geschüttelt, in Eis abgekühlt, die wässrige Lösung abfiltriert. In  $\frac{1}{3}$  der Lösung prüft man auf Formaldehyd und auf schweflige Säure,  $\frac{2}{3}$  werden mit aufgeschwemmtem Aluminiumhydroxyd geschüttelt, zum Sieden erhitzt und filtriert; in 3 bis 5 ccm des Filtrats prüft man auf Salicylsäure, der Rest wird mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand des Ätherextraktes nach Aufnehmen in 5 ccm Wasser mit 2 Tropfen 10 proz. Ammoniak, mittels Eisenchlorid auf Benzoesäure geprüft. Die ausgeätherte wässrige Lösung wird mit Natronlauge versetzt und auf 15 ccm eingeengt; in 3 ccm prüft man mit Essigsäure und Chlorcalcium auf Fluorjon, den Rest der Lösung nach Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure mit Curcuminpapier auf Borsäure. Zur exakten Bestimmung der Konservierungsmittel muß, insbesondere in zweifelhaften Fällen, nach der offiziellen Prüfungsvorschrift (siehe Fußnote S. 620) verfahren werden.

e) Prüfung auf fremde Farbstoffe. Nach der offiziellen Vorschrift werden 50 g geschmolzenes Fett mit 75 ccm absolutem Alkohol in der Wärme behandelt, unter Umschütteln in Eis abgekühlt und die filtrierte Lösung in einem 18 bis 20 mm weiten Reagenzrohr im durchfallenden Lichte beobachtet. Deutlich gelbe oder rötlichgelbe Färbung rührt von fremden Farbstoffen her. Nach Arnold (Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungsm. 26, 654; 1913) behandelt man einfach mit Zinnchlorürlösung, wobei die künstliche Färbung verschwindet, während die von Lipochromen (Carotin, Xanthophyll, Oxydationsprodukten usw.) herrührende Farbe bestehen bleibt.

Die meisten zur Gelbfärbung von Speisefetten verwendeten Azofarbstoffe gehen beim Ausschütteln der ätherischen Fettlösung mit Salzsäure (spez. Gewicht 1,124 bis 1,19) mit roter Farbe in die Säure. — Zur Unterscheidung der einzelnen Farbstoffe wie Buttergelb, Methanilgelb, Anilingelb, Sudangelb, Martiusgelb, Viktoriagelb u. a. m., wird der Farbstoff durch Ausziehen mit Methylalkohol oder dgl. isoliert bzw. angereichert und mit Spezialreaktionen geprüft.

Die Bestimmung von anderen Fremdstoffen, Trübstoffen, die des Aschengehalts usw. erfolgt nach den im Abschnitt Fette und Wachse

angegebenen Verfahren, ebenso die Untersuchung nach physikalischen Methoden. (Betr. Schmelzpunktbestimmung von Speisefetten siehe spez. S. 543.)

## 2. Untersuchung einzelner Speisefette.

### a) Butter.

Die mittlere Zusammensetzung ungesalzener Butter ist ungefähr:

Fett	Wasser	Casein	Milchzucker	Salze
84,5%	14%	0,8%	0,5%	0,2%

doch kann der Fettgehalt von 82 bis 90%, der Wassergehalt von 8 bis 16% schwanken. Zur Bestimmung der wasserfreien, nichtfetten Bestandteile werden 5 bis 10 g unter häufigem Umschütteln im Trockenschrank bei 100° vorgetrocknet, das Fett in absolutem Alkohol und Äther gelöst, durch ein gewogenes Filter filtriert, der Rückstand mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Man erhält so die Summe von Casein, Milchzucker, Asche und sonstigen nichtfetten Bestandteilen, durch Veraschen derselben, Wägen der Asche und Abziehen vom Rückstandsgewicht die Menge der organischen Nichtfette. Zur Bestimmung des Caseins scheidet man aus einer zweiten gleichgroßen Buttermenge die Nichtfette ab, ermittelt den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl und multipliziert ihn mit 6,37. Der Fettgehalt wird zumeist aus der Differenz bestimmt, seltener direkt, z. B. praktisch nach Besson, (Chem. Ztg. 39, 770; 1915) 5 g kurz mit Salzsäure (2 : 1) erhitzen, im Sapometer lösen und wie bei der Seifenfettbestimmung (S. 671) den Gehalt der Fettlösung in einem aliquoten Teil bestimmen.

Zur Abscheidung des Butterfettes schmilzt man bei 50 bis 60° und filtriert nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter. Butterfett (Butterschmalz) enthält im ungesalzene Zustand in der Regel höchstens 0,5% Nichtfette. Die Untersuchung besteht vorwiegend in der Bestimmung der charakteristischen Kennzahlen und Vergleich derselben mit den in der Tabelle S. 615—616 angegebenen Grenzwerten reiner Butterfette, dann in der Prüfung auf bestimmte Fette.

Als Vorprobe dient die Bestimmung der Refraktion nach S. 548. Die Butterrefraktometeranzeige kann (bei 40°) zwischen 40 und 44,9 liegen, doch ist eine Anzeige unter 42 schon auffällig. Für den Nachweis fremder Fette ist die Reichert-Meißlzahl (24 bis 34) und die Verseifungszahl 218 bis 234) am wichtigsten, doch können auch reine Butterfette je nach der Jahreszeit, der Fütterung, der Rasse, der Lactationsperiode der Kühe niedrigere Verseifungszahlen und abnorme Reichert-Meißlzahlen, bis unter 20, aufweisen. Ist die Verseifungszahl und die R.-M.-Zahl zu niedrig, so prüft man auf Baumwollsaatöl durch die Halphen-sche Reaktion, auf Sesamöl durch die Baudouinsche oder Soltsiensche Reaktion, sowie auf ähnliche Öle, Talg usw., wobei aber zu beachten ist, daß die Chromogene dieser Öle auch durch Verfütterung von Ölkuchen in das Milchfett der Kühe gelangen können. Talg oder bis zur Talgkonsistenz gehärtete Öle werden nach Amberger durch fraktionierte Krystallisation aus der ungefähr dreifachen Menge Äther bei 15° nachgewiesen, Talg und Schweineschmalz auch durch Nachweis

Nummer	Reichert-Meißzahl	Polenskezahl	Reichert-Meißzahl	Polenskezahl	Reichert-Meißzahl	Polenskezahl	Reichert-Meißzahl	Polenskezahl
	Reines Butterfett		Dasselbe Butterfett, mit 10% Kokosöl versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 15% Kokosöl versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 20% Kokosöl versetzt	
1	19,9	1,35	18,7	2,4	18,1	2,9	17,6	3,3
2	21,1	1,4	19,7	2,3	19,2	3,0	18,5	3,6
3	22,5	1,5	21,0	2,5	20,4	2,9	19,8	3,5
4	23,3	1,6	22,0	2,5	21,5	3,1	21,0	3,7
5	23,4	1,5	22,3	2,4	21,7	3,1	21,2	3,7
6	23,6	1,7	22,5	2,5	21,9	3,3	21,4	4,0
7	24,5	1,6	23,3	2,5	22,4	3,1	21,7	3,7
8	24,7	1,7	23,8	2,9	22,9	3,5	22,1	3,9
9	24,8	1,7	23,5	2,7	22,7	3,2	—	—
10	24,8	1,6	23,4	2,5	22,8	3,0	22,1	3,6
11	25,0	1,8	23,0	2,7	23,3	3,1	21,8	3,6
12	25,1	1,6	23,5	2,5	23,1	3,0	22,5	3,8
13	25,2	1,6	23,4	2,6	22,9	3,0	22,3	3,7
14	25,3	1,8	24,0	2,9	23,5	3,5	22,6	4,1
15	25,4	1,9	24,2	3,0	23,7	3,6	22,6	4,1
16	25,6	1,7	24,1	2,7	23,3	3,1	22,7	3,7
17	25,4	1,7	23,8	2,6	23,0	3,1	—	—
18	26,2	1,9	25,0	3,1	24,2	3,6	23,6	4,0
19	26,5	1,9	25,0	2,9	24,1	3,5	23,2	4,1
20	26,6	1,8	25,4	2,9	24,6	3,3	23,9	3,8
21	26,7	2,0	25,2	3,2	24,5	3,6	23,7	4,2
22	26,8	2,0	24,8	3,0	24,2	3,4	23,5	4,0
23	26,9	2,1	25,2	2,9	24,1	3,6	23,2	4,2
24	26,9	1,9	24,9	2,9	24,0	3,3	23,3	4,0
25	27,5	1,9	25,7	2,7	24,9	3,3	24,0	3,9
26	27,8	2,2	26,0	3,1	25,0	3,7	—	—
27	28,2	2,3	26,1	3,1	25,1	3,8	24,5	4,4
28	28,4	2,3	26,5	3,5	25,7	4,0	25,1	4,5
29	28,8	2,2	26,8	3,3	26,0	3,9	—	—
30	28,8	2,5	27,1	3,5	26,3	4,0	25,4	4,7
31	29,4	2,6	27,6	3,8	26,9	4,2	—	—
32	29,6	2,8	27,5	3,8	26,2	4,2	25,5	4,9
33	29,5	2,5	27,4	3,5	26,6	4,1	25,4	4,7
34	30,1	3,0	27,8	3,8	26,9	4,4	26,2	5,0

der spezifischen Glyceride mittels der Differenzmethode von Bömer (siehe S. 598). Höhere Verseifungszahlen und zugleich niedrigere R.-M.-Zahlen weisen auf Zusatz von Kokos- oder Palmkernöl hin. Zum Nachweis derselben wird die Polenskezahl bestimmt, wobei Kokosöl flüssige und Palmkernöl feste „Polenske-Säuren“ gibt. Zur Auswertung der Polenskezahlen und R.-M.-Zahlen dient die obenstehende Tabelle. Beispiel: Eine Probe ergab die R.-M.-Zahl 24,5 und die Polenskezahl 3,0. Nach der Tabelle entspricht reinem Butterfett von der R.-M.-Zahl 24,5 eine Polenskezahl von nur 1,6; die gefundene Polenskezahl ist folglich um 1,4 zu hoch und nachdem je 0,1 Polenske-Einheiten 1% zu-

gesetztem Kokosöl entsprechen, würde die Probe hiervon 14% enthalten. Zu beachten ist aber wiederum, daß Butter von nur mit Kokoskuchen oder Rübenabfällen gefütterten Kühen, ebenso Ziegenmilchbutter, auch höhere Polenskezahlen aufweist. Zur Sicherstellung von Kokosöl, wie jeder anderen Art Pflanzenfett im Butterfett muß daher die Phytosterinacetatprobe ausgeführt werden.

Auf Grund eines hohen Säuregrades (Bestimmung siehe S. 561) kann sonst einwandfreie Butter nicht als verdorben erklärt werden; selbst feine Streichbutter kann bis 5, Kochbutter noch mehr Säuregrade zeigen. Vielmehr weist ein auffällig niedriger Säuregrad bei abnormem Geschmack und Geruch auf durch Behandlung mit Neutralisationsmitteln usw. „aufgefrischte“ Butter hin.

#### b) Margarine.

Der Gehalt der Margarine an Wasser, Fett, Salz usw. entspricht im allgemeinen dem der Butter, die mittleren Wassergehalte verschiedener Sorten schwanken nach Zusammensetzung und Alter etwa zwischen 9 und 15%, besonders gehärtete Fette nehmen aber viel Wasser auf. Der vorgeschriebene Höchstgehalt an Wasser ist 16%, an Kochsalz 3% (für Dauermargarine 5%); das Fett darf nicht mehr Butterfett enthalten, als sich bei der Erzeugung aus gleichen Teilen Milch und Fettansatz ergibt und muß nach der — während der Zeit des Fettmangels außer Kraft gesetzten — Vorschrift zu 10% aus Sesamöl bestehen (Prüfung nach S. 607). Dem vorgeschriebenen Höchstgehalt an Butterfett entspricht eine R.-M.-Zahl 3; ein höherer Wert kann zwar durch Kokos- oder Palmkernöl bedingt sein, in welchem Falle aber die Jodzahl erniedrigt und die Verseifungszahl erhöht ist. Ferner gibt die Polenskezahl und das mittlere Molekulargewicht der wasserlöslichen Fettsäuren Aufschluß. — Ein etwaiger Gehalt an Fettsäure-Äthylestern macht sich schon durch den Geruch, analytisch auch durch die niedrigere Verseifungszahl bemerkbar; zum Nachweise wird mit wäßriger oder Glycerinlauge verseift und im Wasserdampfdestillat der Alkohol bestimmt.

#### c) Schweineschmalz.

Der Wassergehalt darf 0,3% nicht übersteigen. Zur Prüfung auf Reinheit bestimmt man die Kennzahlen und vergleicht mit den in der Tabelle S. 615 angegebenen Grenzwerten. Für die Verfälschung und Nachahmung kommen hauptsächlich in Betracht: Talg, Baumwollsamensöl und -stearin, Erdnuß-, Sesam-, Kokos- und Palmkernöl. Für den Nachweis fremder tierischer Fette ist die Polenske'sche Differenzzahl (Differenz zwischen dem Schmelzpunkt und dem Erstarrungspunkt) maßgebend; sie darf nicht unter 18 liegen. Speziell Talg wird durch die Bömersche Differenzmethode nachgewiesen. Für den Nachweis pflanzlicher Fette sind die Farbenreaktionen nicht ausschlaggebend, weil sie auch im Fette mit Ölkuchen gefütterter Schweine positiv ausfallen. Dagegen ist die Prüfung auf Erdnußöl durch Nachweis wesentlicher Mengen von Arachinsäure (siehe S. 592) zuverlässig. Am sichersten ist der Pflanzenfettnachweis wieder durch die Phytosterinreaktion zu

erbringen; diese kann nur bei Verfälschung mit solchem Kokosfett, das besonders arm an Phytosterin ist, versagen. Kokosfett gilt als nachgewiesen, wenn die Jodzahl unter 45, die Verseifungszahl über 200, die R.-M.-Zahl und ebenso die Polenskezahl über 1 liegen.

#### d) Kunstspeisefett,

nach der offiziellen Begriffsbestimmung eine schweineschmalzähnliche Zubereitung, die nicht oder nicht ausschließlich aus Schweineschmalz besteht, ist ungefärbt und zeigt eine dem Schweineschmalz ähnliche Konsistenz, mitunter auch ähnlichen Geruch und Geschmack. Zur Herstellung werden die verschiedensten Fette und Öle verwendet wie Rindertalg, Preßtalg, Baumwollsamööl oder -stearin, Erdnuß-, Sesam-, Kokosöl und andere mehr. Die Bestimmung der Zusammensetzung durch Nachweis der einzelnen Fette kommt weniger in Betracht als die allgemeinen Prüfungsmethoden auf den Gehalt an Wasser (Höchstmenge 0,3%), Konservierungsmittel, Mineralstoffe oder Unverseifbares, Säuregrad, Ranzidität, Verdorbenheit usw.

#### e) Pflanzenfette der Kokosölgruppe

sind im allgemeinen die reinsten Nahrungsfette, die weder Wasser, noch Kochsalz, Konservierungsmittel, Riechstoffe oder dergleichen enthalten. Die Untersuchung und Identifizierung der Fette erfolgt nach den allgemeinen Methoden. Zur Charakterisierung der Gruppe dient in erster Linie die Verseifungszahl, zur Unterscheidung von Kokos- und Palmkernöl untereinander die Polenskezahl (s. S. 574) und die Jodzahl (vgl. Tabelle S. 610—611).

Durch Abpressen der niedriger schmelzenden Glyceride erhaltenes „Kokosstearin“ und „Palmkernölstearin“ wird auch als leichter verdaulicher und überdies wohlfeiler Ersatz für Kakaobutter zur Erzeugung von Schokolade verwendet.

Als

#### Speiseöle,

Tafelöle, Salatöle usw. dienen Olivenöl, Erdnuß-, Sesam-, Mohn-, Baumwollsamööl- und Rüböl, in manchen Gegenden auch Leinöl, Sonnenblumenöl, Schmalzöl u. a. m. Wichtig ist vor allem die Sinnenprüfung auf Geruch, Geschmack, Farbe, Klarheit bzw. genügende Kältebeständigkeit. Von chemischen Prüfungen ist in erster Linie die Bestimmung des Säuregrades und des Gehaltes an Unverseifbarem (Mineralöl) wichtig. — Grobe Fälschungen, wie gelbgefärbte wässrige Lösungen von Pflanzenschleimen oder dergl., werden schon beim Kochen bzw. am Einkochen beim Erhitzen oder an der Unlöslichkeit in Äther usw. als solche erkannt. Eine genauere chemische Untersuchung kommt in Frage, wenn die Ware als ein bestimmtes Öl wie Olivenöl, Erdnußöl, bezeichnet ist. Dann ist die Reinheit durch Bestimmung der Kennzahlen und Reaktionen, sowie durch Prüfung auf andere Öle festzustellen. Zur Verfälschung oder Nachmachung von Olivenöl dienen alle anderen oben genannten Öle, für die Verfälschung von Sesam- und Erdnußöl dieselben mit Ausnahme von

Olivenöl; minderwertiges Mohnöl wird zur Verbesserung mit Sesamöl verschnitten, Baumwollsaamenöl manchmal mit Maisöl und Leinöl.

In Olivenöl (Provenceröl, Aixreröl, Jungfernöl usw.) prüft man auf Sesamöl und Baumwollsaamenöl durch die Farbenreaktionen, auf Erdnußöl durch die Arachinsäureprobe, Mohnöl zeigt sich durch Erhöhung der Refraktion und — wie die anderen Öle — der Jodzahl an, Rüböl durch die Erniedrigung der Verseifungszahl sowie des Schmelzpunktes und Erstarrungspunktes der Fettsäuren, Leinöl durch die Erhöhung des spez. Gewichtes und der Refraktion, dann durch wesentliche Erniedrigung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Säuren, Schmalzöl durch den Geruch bei der Erwärmung, auch durch die Erniedrigung des Phytosterinacetat-Schmelzpunktes.

### C. Gehärtete Fette.

(Gehärtete Öle, hydrierte Öle.)

Die Analyse und die Wertbestimmung gehärteter Fette erfolgt selbstverständlich nach denselben Methoden und Gesichtspunkten wie die der natürlichen Fette, sie macht keinerlei Schwierigkeiten besonderer Art. Hingegen ist die Erkennung gehärteter Öle als solche, die Unterscheidung von natürlichen Fetten gleicher Konsistenz, naturgemäß oft schwierig, in vielen Fällen sogar unmöglich, besonders bei schwach gehärteten Ölen und bei Mischungen von hydrierten und nichthydrierten Fetten, sofern sie nicht Katalysatorspuren enthalten oder Härtungsgeruch zeigen. Ebenso ist es in vielen Fällen unmöglich, die Rohstoffe solcher Hartfette zu ermitteln. Die wichtigsten Prüfungsmethoden sind folgende:

Prüfung auf katalytische Metalle. Von solchen kommt praktisch nur Nickel in Betracht. Nach Normann und Hugel (Seifensiederztg. 40, 959; 1913) verascht man 200 g Fett, nimmt die Asche mit Salzsäure auf, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, dampft nach dem Filtrieren ein und fügt zum Rückstand 1 ccm 1 proz. alkoholische Dimethylglyoximlösung und nötigenfalls Ammoniak. Noch die geringsten Nickelspuren (bis 0,01 mg Ni in 1000 g Fett, d. i. bis 0,000001%) werden durch Bildung des rot- bzw. rosafarbigem Komplexsalzes angezeigt. Zur quantitativen Bestimmung wird der gesamte Rückstand in 100 ccm Wasser mit 1 ccm Reagens versetzt und die Färbung nach längerem Stehen der Lösung mit der einer Nickellösung von bekanntem Gehalt, die gleichviel Reagens enthält, verglichen. Noch empfindlicher soll der Nachweis mit Benzildioxim sein; die anderen Reaktionen auf Nickel bieten keine Vorteile. — Nach Rieß (Arb. Reichsgesundheitsamt 51, 521; 1919) wird zum Zwecke der quantitativen Bestimmung besser nicht verascht; man schüttelt 200 g mit 100 ccm 12,5 proz. Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat eine Stunde auf dem Wasserbad, dampft nach dem Abkühlen einen aliquoten Teil (ca. 90 ccm) ein, nimmt in 20 ccm Wasser auf, fällt wie üblich mit Dimethylglyoxim, wäscht und trocknet den Niederschlag; sein Gewicht multipliziert mit dem Faktor 0,2250 ergibt

die Nickelmenge. Die gehärteten Fette enthalten gewöhnlich nur Bruchteile von Milligrammen, höchstens einige mg Nickel pro kg.

**Erkennung gehärteter Fette.** Schlecht raffinierte Produkte erkennt man oft schon an ihrem eigenartigen „blumigen“ Geruch, der besonders beim Kosten deutlich wird, als gehärtete Fette. Sehr hoch gehärtete Fette, deren Konsistenz zwischen der von Preßtalg und Sterin steht oder die des Stearins erreicht, sind schon dadurch allein kenntlich. Gehärtete Fette von Talgkonsistenz geben beim Umkrystallisieren, am besten aus Aceton, bedeutend größere Fraktionen von hochschmelzenden Triglyceriden (Tristearin und gemischte Glyceride der Stearin-, Arachin- und Behensäure) als natürliche Talge. Andererseits enthalten solche Fette im Gegensatz zu den natürlichen Talgen merkliche Mengen doppelt ungesättigter Säuren; die aus nicht allzu hoch gehärteten Fetten abgetrennten flüssigen Säuren (siehe innere Jodzahl, S. 592) zeigen Jodzahlen über 100. Bei stärker gehärteten Fetten ist der im Verhältnis zur Gesamtmenge des Unverseifbaren geringe oder sogar ganz fehlende Steringehalt auffällig (die Sterine — anscheinend besonders leicht Cholesterin — werden nämlich bei längerer Hydrierung über die entsprechenden gesättigten Alkohole zu den Stammkohlenwasserstoffen reduziert). — Die Jodzahl und die Refraktion sind bei schwächer gehärteten Fetten im Verhältnis zur Konsistenz oft auffällig hoch, bei stärker gehärteten niedriger als bei natürlichen Fetten gleicher Konsistenz, doch sind diese Kennzahlen namentlich bei Fettgemischen nicht ausreichend, um gehärtetes Fett nachzuweisen.

**Unterscheidung gehärteter Fette:** Hartfette aus Pflanzenölen werden durch die Phytosterinacetatprobe charakterisiert. Überdies werden von tierischen Fetten praktisch ohnehin nur Trane hydriert und deren Härtingprodukte können von denen der Pflanzenöle leicht unterschieden werden.

Die nicht vollständig gehärteten Trane zeigen die Reaktion nach Tortelli und Jaffe (S. 607). Gehärtete Trane jeder Konsistenz sind ferner dadurch charakterisiert, daß sie sowohl Säuren von höherem Molekulargewicht als Stearinsäure wie auch Säuren von niedrigerem Molekulargewicht als Palmitinsäure enthalten; in einzelnen Pflanzenölen und deren Härtingprodukten kommen dagegen beide Gruppen von Säuren nebeneinander nicht vor. Zur Identifizierung verwandelt man das Fett nach Grün (Chem. Umschau 26, Heft 8) durch Umestern (S. 532) in das Gemisch der Methylester seiner Fettsäuren, fraktioniert von demselben im Vakuum etwa  $\frac{1}{4}$  ab und destilliert dann die Hauptmenge bis auf einen kleinen, höchstens ebenfalls  $\frac{1}{4}$  der Gesamtmenge betragenden Rückstand. Die erste Fraktion wird nochmals destilliert und wiederum nur das erste Viertel, in dem die niedrigeren Fettsäuren sehr angereichert sind, aufgefangen; man bestimmt die Verseifungszahl der Fraktion oder scheidet die Fettsäuren ab und bestimmt deren Neutralisationszahl, die bei Tranen zu 230–240 (entsprechend Gemischen von Myristin- und Palmitinsäure) gefunden wird. Der Rückstand von der ersten Destillation, in dem die Säuren von höherem Molekulargewicht angereichert sind, wird ebenfalls verseift, die Fettsäuren abgeschieden und nach ein- bis zwei-

maligem Umkrystallisieren Schmelzpunkt und Neutralisationszahl bestimmt. (Selbstverständlich dürfen die Fettsäuren kein Unverseifbares enthalten oder der Gehalt an diesem muß quantitativ bestimmt und die gefundene Neutralisationszahl entsprechend korrigiert werden. Vgl. S. 559.) Der Schmelzpunkt wird bei Tranen einige Grade über dem der Stearinsäure gefunden, die Neutralisationszahl entspricht Gemischen von Behensäure und Arachinsäure, evtl. von diesen mit Stearinsäure.

Von gehärteten Pflanzenölen sind die aus Cruciferenölen, Rüböl, Senföl usw. leicht zu diagnostizieren. Sie enthalten Behensäure. Von gehärteten Tranen unterscheiden sie sich dadurch, daß einerseits der Gehalt an Behensäure relativ viel höher ist (ungefähr die Hälfte der gesättigten Säuren), andererseits Säuren von niedrigerem Molekulargewicht als Stearinsäure fehlen — die aus der ersten Methylesterfraktion abgeschiedene Fettsäure zeigt eine Neutralisationszahl um 200. Die Behensäure kann durch Abfraktionieren der anderen Säuren in Form der Ester oder durch fraktionierte Krystallisation der freien Säuren aus verschiedenen Lösungsmitteln oder auch durch fraktionierte Fällung des Bleisalzes isoliert bzw. angereichert und durch Schmelzpunkt und Neutralisationszahl nachgewiesen werden.

Die Unterscheidung anderer Hartfette aus Pflanzenölen ist nur in besonderen Fällen leicht durchführbar, wenn das Rohöl eine charakteristische Farbenreaktion zeigt und nicht vollständig gehärtet wurde. Besonders unbeständig ist der farbegebende Körper des Baumwollsamensöls und des Kapoköles, nur sehr schwach gehärtete Öle zeigen noch die Halphensche Reaktion, bloß die Becchische Reaktion bleibt länger bestehen. Hingegen verschwinden die spezifischen Reaktionen des Sesamöles bei der Härtung weniger schnell, sowohl die Baudouinsche als auch die Soltsiensche Reaktion bleiben selbst bei ziemlich hoch gehärteten Ölen erhalten. — In gehärtetem Erdnußöl läßt sich die Arachinsäure wie im unbehandelten Öl nachweisen, doch ist die Probe natürlich weniger zuverlässig. Gehärtetes Ricinusöl ist ohne weiteres schon an der äußeren Beschaffenheit zu erkennen, sonst kann es durch den hohen Schmelzpunkt von 70 bis 80° und die hohe Acetylzahl (gewöhnlich geringer als im ungehärteten Öl, aber immer noch über 100) leicht nachgewiesen werden. — Die speziell für gehärtete Trane angegebenen Farbenreaktionen sind mit Ausnahme der ursprünglichen Reaktion von Tortelli unbrauchbar.

## D. Wollschmälzmittel.

(Wollschmälen, Schmälezöle, Wollspickmittel, Spinnöle.)

Zum Schmälen oder Spicken, d. h. Einfetten der Schafwolle vor dem Verspinnen und Weben, sowie der Lumpen in der sog. Kunstwollfabrikation, dienen fette Öle oder deren Fettsäuren (Elaine) meistens in wässrig-alkalischer oder alkoholisch-ammoniakalischer Emulsion bzw. Lösung, dann Seifen, Türkischrotöle und ähnliche Präparate, ferner Mischungen dieser Substanzen mit oder ohne Zusätze von Mineralölen oder anderen Kohlenwasserstoffölen.

Die analytische Prüfung, der ein Schmälzmittel zu unterziehen ist, ergibt sich aus den Anforderungen:

Das Schmälzmittel muß einigermaßen kältebeständig sein, es darf nicht beim längeren Lagern oder beim Erhitzen der geschmälzten Gewebe durch Selbsterwärmung eine Entzündung hervorrufen, es darf nicht klebrig sein und die Wollfasern verkitten, es muß neutral sein und auch auf der Faser so bleiben, denn es darf nicht die Kratzenbeschlüge der Krepelmaschinen oder andere Metallteile von Arbeitsmaschinen angreifen; es muß sich leicht emulgieren, aus dem Gewebe leicht auswaschen lassen und darf schließlich keinen anhaftenden Geruch zeigen, den es auf das Gewebe überträgt.

Man prüft vor allem, ob eine einfache Schmalze (fettes Öl oder Elain) oder ein zusammengesetztes Schmälzmittel vorliegt.

Zur annähernden Trennung der Bestandteile kann man zweckmäßig nach Marcusson (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, I, 288; 1917) verfahren:

10 g Öl, in 100 ccm Petroläther gelöst, werden mehrmals mit 50 proz. Alkohol ausgeschüttelt. In den Petroläther gehen Neutralfett, Fettsäuren, Wachsalkohole, Mineralöl, etwa auch Harz- und Teeröl. Die alkoholischen Auszüge, welche die Seifen enthalten, werden eingedampft, getrocknet und gewogen. (Beim Eindampfen und Trocknen von Ammoniumseifen bleiben nur die freien Fettsäuren zurück, das Gewicht muß in diesem Fall entsprechend korrigiert werden.) Die Seifen werden mit Salzsäure zerlegt. Im Sauerwasser prüft man, ob Kali- oder Natronseifen vorlagen. Die abgeschiedenen Säuren werden auf Fettsäuren, Fettschwefelsäuren (vgl. Rotöle, S. 650), Naphthen- und Naphthensulfosäuren und auf die erforderliche Abwesenheit von Harzsäuren geprüft (vgl. S. 535). Der Petrolätherauszug wird durch Bestimmung der Säurezahl bzw. der Löslichkeit in Alkalikarbonat und der Verseifbarkeit geprüft, ob fettes Öl, Elain, Mineralöl, Wollfettalkohole oder dgl., oder eine Mischung derselben vorliegt; im letzteren Falle wird das Unverseifbare quantitativ bestimmt. (Für zusammengesetzte Schmalzen können Mineralöle, die frei von Harzöl bzw. zum Verharzen neigenden Bestandteilen sind und keinen niedrigen Flammpunkt zeigen [Minimum 150° C] verwendet werden und zwar je nach dem mitverbrauchten fetten Öl in größeren oder geringeren Mengen. Z. B. vertragen Olivenöl, Schmalz- und Klauenöl Zusätze von 50 bis 60%, Baumwollsamensöl höchstens 25% Mineralöl. Die Höhe des Mineralölsatzes richtet sich darnach, ob sich die Schmalze noch leicht und vollständig aus dem Gewebe auswaschen läßt, weil schon geringe Reste von Mineralölen, die zurückbleiben, in den Geweben Flecken erzeugen. Hingegen ist die Beschränkung des Mineralölsatzes wegen der sonst befürchteten Selbstentzündbarkeit der geschmälzten Faser nicht gerechtfertigt, sofern nur Mineralöle mit Flammpunkten über 150° verwendet werden, welche die Entzündbarkeit nicht steigern, sondern eher verringern.)

Von dem fetten Öl oder Elain bestimmt man vor allem die Jodzahl (zulässiges Maximum etwa 85), je nach Ausfall derselben auch die Hexabromid- sowie die Octobromidzahl und ermittelt, wenn möglich, die Art des

Öles bzw. die Herkunft. Am besten sind Öle vom Typus des Olivenöls, weniger gut Rüböl, Cottonöl, noch schlechter Wollfett, ganz unbrauchbar trocknende Öle und Trane. In derselben Weise werden die Fettsäuren, die aus etwa vorhandenen Seifen abgeschieden wurden, untersucht.

Die Bestimmung von Wasser, Weingeist, Amylalkohol, Glycerin, organischen Lösungsmitteln, Alkalien, freien Säuren, erfolgt wie bei Untersuchung von Seifen und von Türkischrotölen.

Ist die Schmäälze nicht wasserlöslich, so prüft man die Emulgierbarkeit bzw. Haltbarkeit der Emulsion folgendermaßen: Man schüttelt ein 2- bis 10proz. Substanzwassergemisch in einem 100 ccm-Meßzylinder und liest nach mehrstündigem bis mehrtägigem Stehen die oben abgeschiedene ölige Schicht ab.

Von Emulgierungsmitteln wirken Kaliseifen am besten; Alkohol wirkt ebenfalls gut, doch kann durch Verdunsten desselben leicht Entmischung der Emulsionen eintreten. Schädlich sind Pflanzenschleime, Leim, Tragant und ähnliche Verdickungsmittel, weil sie die Fasern verkleben; sie werden wie in Seifen nachgewiesen. Die als Emulgierungsmittel zugesetzten Rotöle dürfen nicht zu hoch sulfuriert und nicht zu wenig

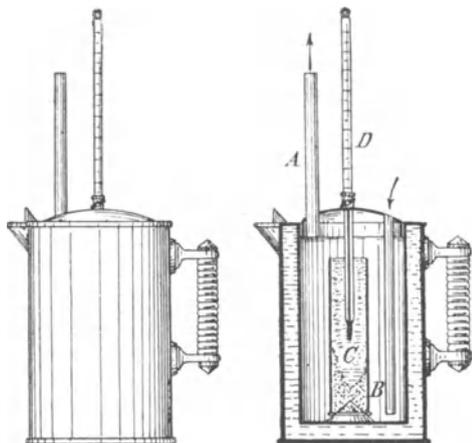


Fig. 3. Wollölprüfer von Mackey.

neutralisiert sein, weil sie sonst ebenfalls das Verkitten der Fasern bewirken. Fettsäureamide und -Anilide kommen als stabile Emulsionsträger in Spezialpräparaten vor. Man trennt von den etwa vorhandenen Ammonsalzen, z. B. durch Ausziehen mit Alkohol oder Äther und bestimmt im ammoniakfreien Teil die Amido- bzw. Anilidgruppe nach bekannten Methoden oder man bestimmt bloß den Stickstoffgehalt.

Neben der chemischen Analyse ist die Ermittlung des Flammpunktes und die Prüfung auf Selbstentzündbarkeit des auf einen Faserstoff aufgebrauchten Schmäälzöles besonders wichtig.

Der Flammpunkt wird nach Vorschrift S. 480 bestimmt. Er soll nicht unter 150° liegen. Elaine entflammen bei etwa 160°, neutrale Oliven-, Baumwollsamens- und Klauenöle bei 240 bis 260°.

Die Selbstentzündbarkeit auf der Gewebefaser mißt man an der Temperaturerhöhung, die ein mit dem Untersuchungsmaterial geölter Faserstoff unter konventionell festgelegten Bedingungen zeigt. Meistens verwendet man für diesen Zweck den sog. Wollölprüfer von Mackey<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Bezugsquelle Reynolds und Branson, Leeds.

Der Apparat (Fig. 3) besteht aus einem zylindrischen Wasserbad *W*, einem Deckel mit den Luftein- und -ableitungsrohren *A* und *B* und dem mittels Schraube befestigten Thermometer *D*, sowie einem Zylinder *C* aus Drahtgaze, der auf die kegelförmige Erhöhung des Gefäßbodens gesetzt werden kann.

Man tränkt 7 g reine Baumwolle mit 14 g des zu prüfenden Öles und krepelt sie sorgfältig von Hand, damit das Öl ganz gleichmäßig verteilt ist. Die geölte Baumwolle wird in den Drahtzylinder, um das Thermometer gestopft, so daß sie bis 12 cm über dem Gefäßboden reicht. Hierauf bringt man das Wasser im Wasserbade zum Kochen, setzt den Drahtzylinder auf den Konus, zieht den Deckel über das Thermometer und justiert es durch Anziehen der Schraube. (Das Thermometer läßt man so weit herausragen, daß eine zu diesem Zweck auf seiner Skala angebrachte Marke gerade noch sichtbar ist.) Das Wasser im Bad wird im Sieden gehalten und die Temperatur wenigstens eine Stunde lang beobachtet. Steigt sie binnen einer Stunde auf 100°, so ist das Öl feuergefährlich. Wenn die Temperatur schnell gegen 150° steigt, so bricht man den Versuch am besten ab, weil sich die Watte entzünden könnte.

Man erhält gut übereinstimmende Resultate, wenn alle Vorschriften genau eingehalten werden und namentlich das Eindringen von Wasserdampf in das Gefäßinnere ausgeschlossen ist. Noch regelmäßiger sollen die Resultate sein, wenn man während des Versuches einen mäßigen Luftstrom von etwa 2 l in der Minute durch den Apparat leitet.

#### Im Wollölprüfer beobachtete Temperaturen.

Öl	nach 1 Stunde	nach 90 Minuten	Maximum
Neutrale Olivenöle .	97 bis 98°	101°	nach 4 $\frac{1}{2}$ bis 5 $\frac{1}{4}$ Std.: 228 bis 235°
Olivenöl-Fettsäuren	102 bis 114°	208°	nach 1 $\frac{1}{2}$ bis 2 Std.: 196 bis 293°
Andere Oleine, nicht bekannter Ab- stammung . . . .	98 bis 103°	100 bis 191°	nach 1 $\frac{1}{4}$ bis 3 $\frac{1}{4}$ Std.: 110 bis 230°
Baumwollsamenoile .	112 bis 139°	194 bis 282°	nach 1 $\frac{1}{4}$ bis 1 $\frac{3}{4}$ Std.: 194 bis 284°
Leinöl . . . . .	—	nach 75' 243°	—

#### E. Polymerisierte Öle.

Technisch werden bisher nur einige wenige flüssige Fette durch Polymerisation verdickt, vor allem Leinöl, Holzöl, Ricinusöl und Tran. Wie die Rohstoffe, so sind auch die polymerisierten Öle in der chemischen Zusammensetzung ganz verschieden, jedes bildet eine Klasse für sich.

## a) Polymerisiertes Leinöl.

(Standöl, Dicköl, Lithographenfirnis, gebrannter Firnis.)

Die Standöle werden durch Erhitzen von Leinöl unter Luftabschluß auf 250 bis 300° dargestellt, wobei vor allem Polymerisation der Linolensäure enthaltenden Glyceride eintritt. (Früher erhitzte man auch bis zur Entzündung der Dämpfe und ließ abbrennen, bis die gewünschte Konsistenz erreicht war.) Mit zunehmender Polymerisation sinkt die Jodzahl erst sehr schnell, dann langsam, die Hexabromidzahl fällt rasch bis gegen Null, der Gehalt an freien Säuren und an oxydierten Säuren wächst ebenfalls, weil gewöhnlich kein vollkommener Luftabschluß erzielt wird; ferner steigt das spez. Gewicht, die Viscosität und das Brechungsvermögen. Die Trockenfähigkeit zeigt bei dünneren Standölen eine geringe, bei stark eingedickten Ölen eine beträchtliche Abnahme. Die vollständig eingekochten Dicköle geben auf Papier keinen Fettfleck mehr. — Die wichtigsten Kennzahlen einiger Sorten sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	Spezifisches Gewicht bei 15,6°	Verseifungs- zahl	Jodzahl	unlösliche Bromide %	Hehmerzahl	Oxydierte Fettsäuren %	Unverseif- bares %	Glycerin %	Säurezahl	Acetylzahl	Jodzahl der Fettsäuren	Flüchtige Fettsäuren %
Leinöl, roh . . .	0,9308	—	186,4	24,17	—	—	—	—	—	—	—	—
Leinöl, auf 310° erhitzt . . .	0,9354	—	176,3	8,44	—	—	—	—	—	—	—	—
Dünner Firnis I	0,9676	189,5	107,7	0,17	94,75	4,17	1,76	9,71	6,09	6,5	114,74	39,31
„ „ II	0,9691	193,0	125,3	2,0	94,8	0,34	0,13	—	—	—	—	—
Mittelfirnis I	0,9693	194,4	121,9	0,95	93,8	1,48	0,57	—	—	—	—	—
„ II	0,9703	190,5	126,5	0,0	—	1,53	1,8	—	—	—	—	—
Dicköl I . . .	0,9720	190,0	109,4	0,24	94,68	6,36	1,45	9,17	5,12	1,65	13,53	32,31
„ II . . .	0,9747	193,7	118,5	0,0	95,6	0,36	0,25	—	—	—	—	—
Gebrannter Fir- nis . . . . .	0,9912	178,6	102,7	0,0	93,53	9,12	1,14	—	—	—	—	—

Dünne Standöle unterscheidet man von rohem Leinöl demnach vor allem durch die Hexabromidzahl, die höchstens einige wenige Einheiten betragen darf. — Bei dicken Standölen handelt es sich natürlich in erster Linie um die Unterscheidung von Ölen gleicher Konsistenz, das sind die geblasenen Öle und das Ricinusöl. Diese sind von den Standölen durch den hohen bzw. den ausschließlichen Gehalt an Glyceriden von Oxysäuren und damit durch ihre hohen Acetylzahlen und ihre teilweise oder völlige Unlöslichkeit in Petroläther charakteristisch verschieden. Die Standöle sind ferner in Alkohol nur teilweise löslich; in der zwanzigfachen Menge Alkohol lösen sich von harzfreien Standölen bei Zimmertemperatur weniger als 20%, während geblasene Öle in diesem Verhältnis vollständig löslich sind und Ricinusöl mit Alkohol sogar mischbar ist.

Unter den Ölen von gleicher Konsistenz zeigen die Standöle im allgemeinen die höchsten Refraktionszahlen: bei 25° rund 90 bis 100 bzw. Brechungsindizes bis über 1,491, Werte, die nur von außerordentlich lange, bei mindestens 150° geblasenen Ölen erreicht werden. Die Zähig-

keit, die gewöhnlich in den Apparaten von Cochius, von Valenta oder in dem von Stange (S. 554) bestimmt wird, übertrifft die von Ricinusöl wesentlich. Beispiele sind in der Tabelle S. 554 angeführt.

Über den Nachweis polymerisierter Säuren s. a. S. 596.

Die Standöle dienen zur Erzeugung von Druckerschwärze, Steindruckfarben, plastischen Massen, sog. künstlichem Holz u. a. m. Sie werden mit Harz, Harzöl, Terpentin, Mineralöl, Sikkativ und Verdickungsmitteln vermischt bzw. verfälscht, auf welche Zusätze zu prüfen ist. Mit Harz, Harzseife und Harzöl bereitete, sog. Kompositionsfirnisse sind minderwertig. Auch der Zusatz von Sikkativ gilt im allgemeinen als Verschlechterung, weil sich die Lettern schwerer reinigen lassen. Mineralöl scheint weniger zu stören. Zeitungsfirnisse können auch andere Zusätze wie Stearinpech, Petrolpech, Brauereiabfallpech, usw. enthalten, bzw. aus Mischungen derselben mit Harz, Cumaronharz, Harzöl usw. bestehen.

#### b) Polymerisiertes Holzöl

ist keine normale Handelsware, sondern wird vom Verbraucher selbst erzeugt. Es ist eine amorphe, gallertartig schnittfeste oder noch härtere, zerreibliche Masse, die bei 200° noch nicht schmilzt, in den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln nur unvollständig, in Eisessig in der Wärme löslich ist. Es wird, wie alle Holzölprodukte, schon am charakteristischen Geruch erkannt. Bei der Polymerisation des Holzöles ändern sich die Kennzahlen weniger und unregelmäßiger als bei der des Leinöles; die Jodzahl sinkt, jedoch weniger schnell als beim Leinöl, die Säurezahl nimmt nicht zu sondern ab, der Glyceringehalt nimmt bis um  $\frac{1}{3}$  ab, die Trockenfähigkeit ändert sich kaum.

#### c) Polymerisiertes Ricinusöl.

Es wird durch Erhitzen von Ricinusöl auf 300° erzeugt, wobei tiefgreifende Zersetzung eintritt; z. T. Spaltung des Glycerids, z. T. Zerfall der Ricinolsäure in Önanthol und Undecylensäure, die teilweise abdestillieren, hierauf erfolgt Polymerisation und Kondensation der Undecylensäure und der unveränderten Ricinolsäure bzw. ihrer Glyceride zu Estersäuren bzw. Glyceriden derselben. Die dickflüssigen Produkte unterscheiden sich von Ricinusöl durch die völlig andere Löslichkeit: Sie sind mit Mineralöl mischbar, dagegen in absolutem Alkohol und in 90 proz. Essigsäure fast unlöslich. Von verdickten Ölen anderer Abstammung unterscheiden sie sich durch den charakteristischen Geruch nach Önanthol und Octylalkohol, von Standölen zudem durch die relativ hohe Acetylzahl und von geblasenen Ölen — welche Acetylzahlen und Jodzahlen in derselben Größenordnung aufweisen können — durch die niedrigere Verseifungszahl und das Fehlen flüchtiger Säuren. Beispiel für die Kennzahlen einer Handelsware:

$D_{15}$	Vers.-Zahl	Jodzahl	Acetylzahl
0,9505	191,8	101,0	67,4

Über den Nachweis der Estersäuren (Estolide, inneren Ester) s. S. 597.

**d) Polymerisierte Trane**  
(veredelte, geruchlos gemachte Trane).

Polymerisierte Trane oder richtiger Polymerisationsprodukte enthaltende Trane werden durch Erhitzen der Rohstoffe, gewöhnlich unter Durchleiten eines indifferenten Gasstromes, erzeugt. Dabei tritt neben der Polymerisation der Clupanodonsäure — und vielleicht auch weniger stark ungesättigter Säuren — auch partielle Fettspaltung, Destillation von Acrolein, flüchtigen Säuren und anderen riechenden Bestandteilen ein; die Produkte werden fast geruchlos und bleiben es, weil sich infolge der Polymerisation keine neuen Riechstoffe bilden können.

Die polymerisierten Trane zeigen keine Octobromidreaktion; als Tranabkömmlinge können sie nur durch die Reaktion von Tortelli und Jaffe (siehe S. 607) gekennzeichnet werden. Sehr dunkle Öle bleicht man vorher, z. B. durch Fullererde, dann kann man selbst in Mischungen meistens noch 10 bis 20% nachweisen. Zur Unterscheidung von Ölen ähnlicher Beschaffenheit dienen nach Marc usson und v. H u b e r (Chem.-Ztg. 40, 249; 1916) vor allem spez. Gewicht und Zähigkeit. Die spez. Gewichte liegen zumeist zwischen 0,938 und 0,949, bei den Fettsäuren zwischen 0,931 und 0,937. Dagegen zeigen die fetten Öle mit Ausnahme von Ricinus-, Holz- und Leinöl, die ja leicht als solche charakterisiert werden, spez. Gewichte unter 0,928. — Die Viscosität ist bei 20° etwa 30 bis 50° Engler, die der Fettsäuren etwa 20, also wesentlich höher als bei fetten Ölen mit Ausnahme von Ricinusöl, Holzöl und geblasenen Ölen. Von geblasenen Ölen und Ricinusöl unterscheiden sich die Tranprodukte durch ihre geringe Löslichkeit in Alkohol und die vollständige Löslichkeit ihrer Fettsäuren in Petroläther, von Standölen und Holzöl werden sie nötigenfalls als Produkte animalischen Ursprungs durch die Sterinprobe (S. 600) unterschieden.

Dichten und Flüssigkeitsgrade polymerisierter Trane nach Mar-  
cusson und v. H u b e r:

	D <sub>15</sub> <sup>4</sup>	Engler-Grade b. 20° Wasser = 1
Handelsprodukt „Neutraline“	0,9473	49,5
Polymerisierte Robbentrane	0,9425 bis 0,9494	38,1 bis 38,4
Fettsäuren von Neutraline	0,9310	18,1

## F. Ölfirnisse.

(Anstrichfirnis, Leinölfirnis, gekochtes Leinöl.)

Ölfirnisse sind präparierte Öle, die in dünner Schicht an der Luft genügend schnell und gut trocknen. Meistens versteht man unter Ölfirnissen nur die Anstrichfirnisse, das sind nach Fahrion „sikkativhaltige Leinöle, welche in weniger als 24 Stunden trocknen“, nicht aber die Lithographenfirnisse (siehe S. 632). Mitunter werden auch die Lacke (englisch: varnish; franz.: vernis) fälschlich als Firnisse bezeichnet. Am besten sind die aus reinem Leinöl durch Auflösen löslicher Sikkative bei höchstens 150° dargestellten Linolat- und Resinatfirnisse. Die mit unlöslichen Sikkativen bei höherer Temperatur gekochten sog. Oxyd-

firnisse stehen im allgemeinen hinter den ersten zurück, weil Erhitzen den Firnis (entgegen früheren Annahmen) verschlechtert. Sikkativfreie Firnisse werden durch schwaches Blasen von Leinöl u. dgl. mit Luft, Ozonisieren oder Behandeln mit ultraviolettem Licht erhalten.

## Untersuchung der Rohstoffe der Firnisindustrie.

### 1. Trocknende Öle.

Dem wichtigsten trocknenden Öl, dem Leinöl, gleichwertig ist das Perillaöl, nach neueren Feststellungen auch Fichtensamenöl; dann folgen Holzöl und in weiterem Abstände Nußöl, Mohnöl, Hanföl, Sojabohnen-, Sonnenblumen- und Nigeröl. Die Öle müssen vor allem frei von Verfälschungsmitteln, wie Fischölen (Octobromidreaktion), Harzölen, Mineralölen und von Harzsäuren, sein. Die Jodzahl soll möglichst hoch sein — bei Leinölen mindestens 170 —, ebenso die Hexabromidzahl. Das spez. Gewicht soll bei Leinöl nicht unter 0,930 liegen. Über die Unterscheidung trocknender und nichttrocknender Öle siehe auch S. 606.

Von größter Wichtigkeit für die Wertbestimmung des trocknenden Öles ist die Zeitdauer, innerhalb welcher es in dünnster Schicht (etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 mg auf den Quadratcentimeter) eintrocknet und die Gewichtszunahme, die es dabei durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft erfährt. Zur Bestimmung derselben dient heute meistens das Glastafelverfahren von Weger (Chem. Rev. 4, 316; 1897).

Auf einer reinen, trockenen Glastafel (nach der ursprünglichen Ausführung von Lippert, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 11, 412, 434; 1898, auf einer Blechtafel  $18 \times 10$ ) verteilt man 10 bis 12 Tropfen Öl möglichst gleichmäßig und stellt dann die Platte so (etwa unter  $30^\circ$  geneigt) auf, daß der Überfluß bis auf den unteren Rand gleichmäßig abläuft und dort von einem untergelegten Stück Filtrierpapier aufgesaugt wird. Man läßt die gewogene Platte bei ungefähr  $15^\circ$  an einer vor Staub und direkter Sonnenbestrahlung geschützten Stelle stehen (nach Davidsohn stellt man Vergleichstafeln in einen innen geschwärzten Trockenschrank, hält diesen auf  $30^\circ$  und läßt einen schwachen Luftstrom durchstreichen). Dann prüft man erst in längeren, später in kürzeren Zeitabschnitten, bis das Öl völlig durchgetrocknet ist (d. h. eine zusammenhängende elastische, beim Betupfen mit den Fingern oder besser beim Auflegen von Papierstreifen nicht anklebende Haut bildet) und wägt zurück. Die maximale Gewichtszunahme wurde mit z. B. bei Leinölen in  $3\frac{1}{2}$  bis 6 Tagen zu rund 17 bis fast 20% gefunden, bei Holzölen in 3 bis 9 Tagen zu rund 13 bis 16%, bei Hanföl in 4 bis  $4\frac{1}{2}$  Tagen zu  $13\frac{1}{2}\%$ . Zur Abkürzung der Versuchsdauer kann man dem Öl den später bei der Verarbeitung verwendeten Prozentsatz Sikkativ zufügen, also statt des Öles eine Firnisprobe prüfen. Sehr geeignet ist auch die Baumwollgarnmethode von Fahrion (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 722; 1910). — Sehr charakteristisch ist, wie Eibner zeigte (Farbenztg. 26, 2402; 1921) das Verhalten der eingetrockneten Filme beim Erhitzen: Oxydiertes Leinöl (Linoxyn) schmilzt nicht, sondern wird bei  $160^\circ$  gelblich bis braun und verkohlt langsam bei 240 bis  $260^\circ$ .

Mohnölfilme schmelzen zwischen 120 bis 140° unter Aufschäumen. Schon ein Zusatz von 5% nicht stark trocknendem Öl, Mineralöl oder Harz zu Leinöl zeigt sich dadurch an, daß der Film beim Erhitzen sintert und sich unter Schäumen und Blasenbildung zersetzt.

Für die Brauchbarkeit des Leinöls ist auch die Abwesenheit von Schleimstoffen maßgebend. Zur Prüfung erhitzt man das Öl im Reagensglas bis zum Kochen; ungenügend entschleimte, besonders aber frische Öle scheiden dabei den aus organischen und anorganischen Beimengungen (Phosphaten und Sulfaten des Calciums und Magnesiums) bestehenden Schleim von frotschlauchartigem Aussehen ab, sie „brechen“.

## 2. Sikkative.

(Trockenstoffe.)

Sikkative sind Substanzen, welche die Trockenzeit der trocknenden Öle abkürzen. Als Sikkative verwendet man in der Firnis- und Lackfabrikation die Oxyde und solche Salze von Blei, Mangan und Kobalt, die sich in den trocknenden Ölen in einem für den praktischen Zweck ausreichendem Maße lösen oder sich mit den Ölen unter Bildung löslicher Verbindungen umsetzen können.

Die bei der Untersuchung zu berücksichtigenden, allgemeinen Anforderungen an ein Sikkativ sind: Es soll das Öl nicht oder doch wenigstens nicht wesentlich dunkler färben, soll in demselben weder Trübungen noch Satz erzeugen, darf Erdfarben nicht zum Stocken bringen und soll die Trockenzeit des sikkativhaltigen Leinöles auf höchstens 12 Stunden, meistens aber auf nur 8 Stunden oder sogar auf noch weniger abkürzen.

In praktischer Beziehung unterscheidet man:

a) Die sog. unlöslichen, richtiger schwerlöslichen Sikkative, die sich erst beim längeren Erhitzen auf höhere Temperaturen, meist über 200 bis 250°, im Öl lösen, b) die schon in der Kälte oder beim mäßigen Erwärmen in Leinöl, auch in Terpentinöl, Chloroform, Äther usw. löslichen und c) die flüssigen Sikkative.

a) Als schwer lösliche (sog. unlösliche) Sikkative dienen die Oxyde und Hydroxyde von Blei und Mangan, seltener von Kobalt und anderen Sikkativmetallen, sowie eine Reihe von Mangansalzen wie Borat, Nitrat, Mangansalze organischer Säuren von niedrigem Molekulargewicht wie Oxalat usw. Zur analytischen Kontrolle bestimmt man den Metallgehalt, die Oxydationsstufe (aus dem aktiven Sauerstoff), die groben Beimengungen und bei den Salzen allenfalls die Säure; durch Bestimmung des spez. Gewichtes, des Wassergehaltes und eventueller Beimengungen an Kalk und Chloriden oder Sulfaten, sowie durch die Beobachtung unter dem Mikroskop unterscheidet man die künstlich, durch Umsetzung dargestellten Hydroxyde von den natürlichen. Die künstlichen sind wegen ihrer größeren Feinheit in Öl leichter löslich und deshalb trotz der Beimengungen bessere Sikkative. Die Präparate haben häufig keine einheitliche Zusammensetzung. Bleiglätte enthält oft etwas metallisches Blei, das aber in geringeren Mengen nicht schadet; die Manganoxydhydrate sind Mischungen verschiedener Oxydationsstufen; auch das Manganborat ist gewöhnlich nicht nach einfachen stöchiometrischen

Verhältnissen zusammengesetzt, sondern z. B. nach der Formel  $2 \text{MnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Es darf auch 10 bis 12% Kochsalz, Glaubersalz und einige Procente Gips oder Calciumborat enthalten. Man prüfe aber auf absichtlichen Zusatz von Gips.

b) Leichtlösliche Sikkative (Firnisspräparate) sind Bleiseifen, Manganseifen oder gemischte Blei-Manganseifen, und zwar fast ausschließlich solche aus Fettsäuren trocknender Öle (bes. Leinöl, weniger Holzöl, in neuerer Zeit auch Perillaöl) und Harzsäuren (bes. Kolophonium); die aus anderen Fettsäuren und Naphthensäuren kommen daneben kaum in Betracht. Ferner sind noch der Bleizucker, das Manganacetat und einige ähnliche Verbindungen zu den leichtlöslichen Sikkativen zu zählen. Auch das Benzoylsuperoxyd wirkt als Sikkativ.

Es gibt geschmolzene Firnispräparate, die durch einfaches Zusammenschmelzen von Säure und Oxyd erzeugt sind, und gefällte, die durch Fällung einer Blei- oder Mangansalzlösung mit einer Seifenlösung dargestellt. Untersuchung: Die gefällten Resinate sind leichte, schwach gefärbte, zumeist schon bei gewöhnlicher Temperatur in Öl lösliche Pulver, die geschmolzenen Resinate dunkelfarbige, glasige Stücke, die sich wie die leinölsauren Salze meistens erst bei etwa 140 bis 150° lösen. Geschmolzene Präparate sind wasserfrei und gewöhnlich frei von Neutralsalzen, während die gefällten bis zu 6% Wasser, meistens auch etwas Carbonat und Spuren von Kochsalz oder Glaubersalz enthalten. Ferner zeigen Pulver von geschmolzenen Harzsikkativen unter dem Mikroskop durchsichtige Teilchen von freiem Harz.

Zur quantitativen Analyse verascht man etwa 5 g und bestimmt in der Asche Blei, Mangan, Calcium und etwa andere Metalle (wie Magnesium, Aluminium, Zink, Kupfer, Eisen); eine zweite Substanzprobe wird mit kaltem Chloroform oder warmem Terpentinöl — wenn nur Mangansalze vorliegen, mit Äther — extrahiert und im unlöslichen Rückstand nach dem Veraschen Blei und Mangan bestimmt. Die Differenz in den Metallgehalten der auf gleiche Substanzmengen bezogenen Aschen gibt den Gehalt des Sikkativs an „löslichem“ Blei und Mangan, der für die Bewertung maßgebend ist; das ungelöst Bleibende (Oxyde) ist schädlich. Zur Kontrolle kann man auch das gelöste Metall in einem aliquoten Teil der Sikkativlösung bestimmen. Geschmolzene Manganresinate enthalten meistens 2,5 bis 4,5%, gefällte 5,7 bis 6,5% Mangan, geschmolzenes Bleiresinat ca. 20%, gefälltes 20 bis 23% Pb; geschmolzene Bleilinoleate bis über 30% lösliches Pb, geschmolzene Manganlinoleate bis 11% lösliches Mn, geschmolzenes Blei-Manganresinat z. B. ca. 10% lösliches Blei und 1,5% lösliches Mn. — Die Bestimmung der Fettsäuren und Harzsäuren ist von geringerer Bedeutung; allenfalls zerlegt man eine in Äther gelöste Probe mit Mineralsäure, isoliert, wägt und identifiziert die Säuren. Ebenso ist die Bestimmung der freien Säuren meistens überflüssig, geschmolzene Resinate müssen, um genügend öllöslich zu sein, freie Harzsäure enthalten; etwa 30 bis 40% sind — von Sikkativen für Ölfarben abgesehen — unbedenklich. Wichtig ist dagegen die Bestimmung der oxydierten Fett- oder Harzsäuren, weil sich ihre Blei-

salze nicht im Öl lösen und den Firnis trüben (Wolff und Dorn, Farbenztg. 27, 26; 1921). Man bestimmt die oxydierten Säuren nach Fahrion (S. 596).

Zur praktischen Prüfung bestimmt man die Löslichkeit in Äther oder bei Bleiresinaten in Chloroform, die vollständig sein muß, dann die in Leinöl durch kurzes Erhitzen auf höchstens 120 bis 150° oder durch Zusatz einer konz. Terpentinöllösung des Sikkativs zum Leinöl und Stehenlassen über Nacht.

c) Flüssige Sikkative, die vorwiegend zur Erzeugung von Lacken und Ölfarben dienen, sind fast durchwegs hochkonzentrierte Lösungen leichtlöslicher Sikkative in Terpentinöl, Kienöl, Benzol, Benzin, aber auch in Leinöl. Sie enthalten meistens leinölsaures oder harzsaures Blei oder Bleimangan, auch Bleizink, mitunter auch Kalkresinat als Füllstoff. Zur Untersuchung treibt man das Lösungsmittel ab und bestimmt Art und Menge desselben, sowie die des Rückstandes; das Verhältnis von fester Substanz zu Lösungsmittel kann von 1 : 4 bis 4 : 5 schwanken. Diese Sikkative dürfen keine größere Menge freie Harzsäure enthalten; zur Prüfung verreibt man 18 g reines Bleiweiß mit 5 g Leinöl und vermischt dann mit 5 g des Untersuchungsmaterials, 2 g Terpentinöl und einigen Tropfen Wasser; auch nach mehrstündigem Stehen darf keine käsige Verdickung eintreten.

#### Untersuchung des Firnis.

**Äußere Beschaffenheit.** Ein Firnis soll hell, klar und frei von Schleiern sein, beim Lagern keinen Trub absetzen, mild-leinölnähnlich, nicht tranig oder brenzlich riechen und nicht dickflüssig sein; er soll schnell an- und durchtrocknen und dabei einen harten, nicht klebenden, elastischen, glänzenden, durchsichtigen Film geben, der gegen Atmosphärien und beim 24stündigen Erhitzen auf 100° noch beständig ist, also nicht rissig wird. Stärkeres Kleben des getrockneten Firnis weist auf freies Harz, Harzöl, auch Ricinusöl, Ölsäure oder auf echte Trane. Dagegen kann besondere Härte auf einem Zusatz von harzsaurem Kalk beruhen. Fischöle, wie Sardinien- und Menhadentran, geben einen festen Film, der sich aber im Gegensatz zu Linosyn in Chloroform und Äther vollständig löst. Runzeln und matte Stellen können durch einen Gehalt an Holzöl bedingt sein. Bei Gegenwart von viel Mineralöl zeigt sich auf dem trockenen Film eine fettige, abwischbare Schicht. Mineralöle und minderwertige fette Öle (auch Bohnenöl) machen den Film weich, er läßt sich auch verschieben, ein Zeichen, daß unter der trockenen Haut eine flüssige Schicht geblieben ist.

**Trockenzeit:** Die Bestimmung erfolgt in der oben beschriebenen Weise nach dem Glastafelverfahren. Für die meisten Verwendungen genügt es, wenn der Firnis binnen 12 bis 24 Stunden trocknet. Verhalten gegen Erdfarben: Die praktische Prüfung erfolgt durch Vermischung von Farbe und Firnis, Aufstreichen der Paste und Exponieren wie bei der Bestimmung der Trockenzeit. Ein Firnis, der mit Bleiweiß verarbeitet werden soll, darf keine Schwefelverbindung enthalten oder andere Bestandteile, die mit Bleiverbindungen dunkel

gefärbte Produkte geben. Auch Harzgehalte über 3 bis 4% wirken schon schädlich, indem solche Firnisse beim Anrühren mit Bleiweiß stocken.

Physikalische Prüfung: In Betracht kommen Bestimmung des spez. Gewichts, der Refraktion, der Polarisation und der Zähigkeit.

Das spez. Gewicht von Leinölfirnissen liegt meistens zwischen 0,935 bis 0,945 bei 15°; es sagt aber wenig über die Art und den Reinheitsgrad aus, weil einerseits andere Ölfirnisse gleiche oder noch höhere spez. Gewichte zeigen, auch Harz und Harzöl das spez. Gewicht erhöhen, während es andererseits durch fette Öle, Trane und Mineralöle erniedrigt wird, so daß man einen verschnittenen Firnis leicht auf jede gewollte Dichte einstellen kann.

Die Refraktion des Leinöles, im Butterrefraktometer bei 25° C ca. 80°, wird beim Firnissieden infolge der Oxydation und noch mehr durch das Harz der Sikkative auf etwa 88 bis 90° erhöht. Höhere Refraktionen lassen absichtlichen Zusatz von Harz, Harzöl oder dgl. vermuten. Man prüft in diesem Falle nach den chemischen Methoden.

Firnisse mit normalem Gehalt an Resinatsikkativ zeigen nur geringe Drehungen; höhere Werte, bis 30°, rühren von Harz, Harzöl oder Terpentinöl her.

Die Zähigkeit von Firnissen ist größer als die der entsprechenden rohen Öle. Man bestimmt sie am besten im Englerschen Viscosimeter mit Zehntelgefäß (S. 460) oder im Apparat von Valenta (S. 554). Zum Vergleich dient Wasser oder — bei dickeren Firnissen — Ricinusöl. Z. B.

	Fallzeit bei 20°	
	Wasser = 1	Ricinusöl = 1
dünner Leinölfirnis . .	48	1,45
gekochter Leinölfirnis	54	1,64
Standöle . . . . .	ca. 70 bis 2000	ca. 2 bis 60

Chemische Prüfung: a) Kennzahlen. Die Jodzahlen können in sehr weiten Grenzen variieren; die zulässige untere Grenze für reine Leinölfirnisse wird sehr verschieden, von 160 bis 130, angegeben. Kalt bereitete Firnisse mit wenig Sikkativ können fast ebensolche Jodzahlen wie die Leinöle selbst zeigen, gekochte und geblasene Firnisse bis unter 150. Zur genauen Bestimmung muß vorher das Sikkativ mit Mineralsäure entfernt werden, sonst werden um mehrere Einheiten zu hohe Werte gefunden.

Die Hexabromidzahlen kalt bereiteter Firnisse sind nur wenig geringer als die der rohen Öle, bei solchen aus Leinöl etwa 40 bis 50; in ozonierten Leinölen 30 bis 40, in doppelt gekochten etwa 10 bis 20. Eine im Verhältnis zu den übrigen Kennzahlen auffällig hohe Hexabromidzahl weist darauf hin, daß ein Gemisch von Firnis und rohem Leinöl vorliegt.

Die Verseifungszahlen liegen normal zwischen 185 und 195; Zahlen von 175 bis 185 lassen auf Rüböl oder Harz, noch niedrigere Zahlen auf Harzöl oder Mineralöl schließen.

b) Bestimmung der Bestandteile (Fettanteil, Trockenmittel, Zusätze). Nach dem Analysengang von Fahrion (Die Chemie der trocknenden Öle, Berlin 1911, 243) werden etwa 10 g Firnis, in 100 ccm Petrol-

äther gelöst, durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure zerlegt; die wässrige Schicht wird abgezogen, eingedampft und im Rückstand das Trockenmittel bestimmt; die Petrolätherlösung wird von ungelöst gebliebenen Oxyfettsäuren (0,5 bis über 7%) abgegossen, mit Normallauge neutralisiert und mit 50 proz. Alkohol ausgeschüttelt, wodurch die neutralen Bestandteile: Öl, eventuell Harzester, sowie etwa Terpentin-, Harz- und Mineralöl, von den sauren Bestandteilen: Fett- und Harzsäuren, getrennt werden. Beide Anteile werden nach den bekannten Methoden durch Bestimmung von Kennzahlen und Spezialreaktionen geprüft (z. B. Tran qualitativ nach Tortelli und Jaffe, S. 607, quantitativ durch die Octobromidprobe, S. 593, Harz qualitativ nach Liebermann-Storch, S. 603, quantitativ nach Wolff, S. 673, bestimmt). — Leichter flüchtige Verdünnungsmittel wie Benzin, Terpentinöl usw. bestimmt man am sichersten durch Abdestillieren mit Wasserdampf, schwerer flüchtige Mineralöle und Harzöl qualitativ durch die Wasserprobe: 6 bis 8 Tropfen Firnis werden mit 5 ccm alkoholischer Kalilauge im Reagensglas gekocht, worauf sich auf Zusatz von Wasser eine klare Seifenlösung bilden muß (sog. Waterproof-Firnis).

c) Ermittlung der Herstellungsart. Reine Leinölfirnisse mit hohem spez. Gewicht, hoher Refraktion, niedriger Jodzahl, höherer Säurezahl und geringerem Aufnahmevermögen für Sauerstoff wurden bei der Erzeugung hoch erhitzt oder mit Luft geblasen; die geblasenen Firnisse unterscheiden sich wiederum von den stark gekochten durch charakteristischen Geruch, meistens hellere Farbe und besonders hohe Säurezahl. Hohe Jodzahl, hohe Hexabromidzahl, niedrige Säurezahl und niedriges spez. Gewicht zeigen „kalt bereitete“ Firnisse an.

## G. Öllacke und Ölfarben.

Öllacke sind Lösungen von Firnissen und harten Harzen in Terpentinöl oder dessen Ersatzstoffen.

Die geeignetsten Rohstoffe für Öllacke sind kaltgepreßtes, vollkommen schleimfreies Leinöl, am besten aus baltischer Saat, als Harz ein Kopal, als Verdünnungsmittel Terpentinöl; statt Leinöl werden auch andere trocknende Öle verwendet, besonders Holzöl; statt Kopal: Schellack, Bernstein, gehärtetes Kolophonium (Kalk-, Baryt-, Magnesium-, Zink-Resinate, Harzester), Oxydationsprodukte des Wollfett-Unverseifbaren, selbst Asphalt, Pech, Cumaronharz, Kunstharze wie Bakelit u. dgl.; statt Terpentinöl verwendet man auch Alkohol, Amylalkohol, Amylacetat, Aceton, Benzin, aromatische Kohlenwasserstoffe, Tetralin, Dekalin, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Harzessenzen, Teeröle.

Der genaue Nachweis und die quantitative Bestimmung aller Bestandteile eines kompliziert zusammengesetzten Öllackes ist in vielen Fällen unmöglich; die sog. Edeldharze sind einander, besonders nach der tiefgreifenden Veränderung durch das Schmelzen und Lackkochen, in ihrem chemischen Verhalten zu ähnlich, als daß sie sich mit Sicherheit differenzieren oder gar aus Mischungen abtrennen ließen, dasselbe gilt in geringerem Maße auch für die verschiedenen trocknenden Öle und

ihre Oxydationsprodukte. Für die Wertbestimmung genügen aber die folgenden Prüfungen.

**Physikalische Prüfung:** Das spez. Gewicht wird mit dem Aräometer oder mit der Westphalschen Wage bestimmt. Es soll bei Schleiflacken ungefähr zwischen 0,900 bis 0,950 (bei 15°), bei Überzugslacken etwa um 0,950 liegen.

Die Zähflüssigkeit bestimmt man annähernd mit dem Viscosimeter von Cochius (S. 553), Präzisionsbestimmungen werden wie üblich im Engler-Holdeschen Apparat (S. 456) ausgeführt, wo dieser nicht anwendbar ist, mit dem Apparat von Valenta (S. 554). Lacke müssen einen solchen Flüssigkeitsgrad besitzen, daß sie sich einerseits noch bei 12 bis 15° mit dem Pinsel leicht auftragen und so verstreichen lassen, daß die Striche nicht sichtbar bleiben, aber andererseits auf geeigneten Flächen auch nicht abrinnen.

Man bestimmt am besten sowohl den Flüssigkeitsgrad des Gesamtlackes, als auch den des mit Wasserdampf nichtflüchtigen Rückstandes. Auf diese Weise kann man abschätzen, ob die Schwerflüssigkeit mehr von einer hohen Konzentration der im Lack gelösten festen Bestandteile oder von deren besonderer Zusammensetzung (wie z. B. Gehalt an Standöl) hervorgerufen wird.

**Chemische Prüfung:** Zur Trennung der flüchtigen und nichtflüchtigen Bestandteile werden etwa 50 bis 100 g Substanz mit Wasserdampf destilliert, bis sich nur mehr Wasser kondensiert. Das Destillat wird zur vollständigen Trennung der Schichten mit Kochsalz versetzt, die wäßrige Schicht abgelassen, die flüchtigen Bestandteile gemessen oder durch ein trockenes Filter filtriert und gewogen. Die Bestimmung ist nicht genau, weil ein Teil des Terpentinöls verharzt und zurückbleibt. Enthält der Lack wasserlösliche Stoffe, wie Alkohol, Aceton, so muß man diese trocken im Kohlendioxidstrom bis höchstens 200° abdestillieren.

Die flüchtigen Bestandteile prüft man vor allem auf Terpentinöl, Kienöl, Harzessenz, Benzin und aromatische Kohlenwasserstoffe. (Findet man das spez. Gew. zwischen 0,865 und 0,875, den Brechungsindex zwischen 1,471 und 1,474, sowie genügend hohe Drehung, so können kaum Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffe vorhanden sein.)

Terpentinöl wird, abgesehen vom Geruch, durch die hohe Jodzahl, deren Bestimmung aber nur bei genauer Einhaltung stets gleicher Bedingungen vergleichbare Werte gibt, charakterisiert: bei reinen Ölen 360 bis 380 (Pinen 372,5), bei Holzterpentinölen und echten Kienölen niedriger, aber über 200, bei Harzessenzen um 180, bei Harzölen gegen 100.

Über den Nachweis bzw. die Bestimmung von Kienölen, Harzessenz, Benzin, aromatischen Kohlenwasserstoffen, siehe S. 369, 426, 805.

Die nichtflüchtigen Bestandteile prüft man zunächst auf einen Aschengehalt und zerlegt gegebenenfalls mit Salzsäure wie bei der Firnisuntersuchung (etwa vorhandene, rein anorganische Bestandteile werden durch Auskochen mit Benzol-Alkohol 9:1 isoliert). Öllacke sollen nur wenig Asche und zwar außer den Sikkativmetallen höchstens etwas Calcium enthalten; größere Kalkmengen zeigen gehärtetes Harz an, 1% Ca entspricht etwa 16% ( $C_{20}H_{29}O_2$ )<sub>2</sub> Ca.

Das aschenfreie Öl-Harz-Gemisch verseift man, zerlegt die Seife wie üblich und bestimmt im Sauerwasser das Glycerin, aus dessen Menge man den Gehalt des Lackes an fettem Öl berechnen kann. Findet man mehr Glycerin als der vorhandenen Fettsäuremenge entspricht, so ist Harzester zugegen. Allerdings wird etwa vorhandenes Harzsäure-Glycerid bei der üblichen Verseifung nur zum Teil gespalten, man soll deshalb nach Abtrennung der Fett- und Harzsäuren das „Unverseifbare“ noch mit amyalkoholischer Lauge mehrere Stunden kochen und dann wieder auf Harzsäure und Glycerin prüfen.

Zur Trennung des Gemisches von Fettsäuren, Harzsäuren und Unverseifbarem behandelt man erst mit Petroläther. Die nicht oxydierten Fettsäuren, die Harzsäuren des Kolophoniums sowie das Unverseifbare gehen in Lösung und werden wie üblich (siehe S. 584 und 673) getrennt; die Untersuchung der Fettsäuren durch Kennzahlenbestimmung usw. gibt über das Öl Aufschluß, die des isolierten Unverseifbaren ergibt, ob es nur aus dem Öl und dem Harz stammt oder ob auch Cumaronharz, Kunstharz, Teeröl usw. im Lacke enthalten ist. (Übrigens soll sich das unverseifte Öl auch direkt, nur mit wenig Harz vermischt, isolieren lassen, indem man den Lack unter 0° mit Petroläther extrahiert oder nach Abtreiben des Flüchtigen mit Amylalkohol auszieht.) — Die oxydierten Fettsäuren und die Säuren der Edeldharze lösen sich nicht in Petroläther; die ersteren werden mit 85%igem Alkohol aus der Mischung herausgelöst, abgeschieden und wie bei der Analyse oxydierter Öle untersucht; zur Identifizierung der ungelöst bleibenden Edeldharze gibt die Bestimmung der Kennzahlen und der Vergleich derselben mit den in nebenstehender Tabelle angegebenen Werten einige Anhaltspunkte. Eine genaue Differenzierung ist aber nicht möglich, weil einerseits die Abtrennung zu unvollständig ist, andererseits diese Harze beim Schmelzen zum Zwecke des Löslichmachens sehr große und dabei nicht regelmäßige Veränderungen erleiden.

Praktische Prüfung: Die Färbung wird am einfachsten durch Auftragen des Lackes auf ein weißes Blech oder Brettchen geprüft; zum Einstellen auf ein Muster genauer im Colorimeter von Stammer (Bd. I, S. 270).

Die Trockenzeit wird bestimmt, indem man den Lack mit einem Pinsel auf einen Untergrund von gleicher Beschaffenheit wie bei der praktischen Verwendung aufstreicht, also auf nicht zu fett präparierte Holzbrettchen oder Blechtafeln, daneben auf Glastafeln, dann im Tageslichte bei 12 bis 20° stehen läßt und ab und zu auf Klebefreiheit prüft. Man unterscheidet, wann der Lack „anzieht“ (das Lösungsmittel größtenteils verdunstet ist, der Aufstrich aber noch klebt), wann er „staubtrocken“ ist (beim leichten Gleiten des Handrückens über den Aufstrich nicht mehr klebt) und wann vollständige Trockenheit und Erhärtung eintritt (d. i. wenn die warme Handfläche auch beim längeren Auflegen nicht kleben bleibt und keinen Eindruck zurückläßt).

Größenordnung der Trockenzeiten in Stunden:

Lacke	Anziehen	Staubtrockenheit	Vollständige Trockenheit
Innenlacke . . .	1	2 bis 8	15 bis 20
Außenlacke . . .	2 bis 5	6 bis 10	20 bis 30
Wagenlacke . . .	3 bis 7	10 bis 12	2 bis 5 Tage.

Ehnige Kennzahlen von Lackbarzen (nach Lewkowitsch).

	Ursprüngliche Harze						Nach dem Erhitzen auf 300 ° C.				
	Säurezahl	Verseifungszahl	Unverseifbares %	Jodzahl bestimmt mit		Löslichkeit in Alkohol %	Säurezahl	Verseifungszahl	Unverseifbares %	Jodzahl bestimmt mit	
				JCl	Br					JCl	Br
Handelskopal . . . . .	109,8	143,1	7,96	135,5	183,6	93,06	26,49	85,4	14,73	124,3	181,3
. . . . .	42,43	66,82	14,99	191,2	114,6	54,83	24,94	61,04	46,40	143,7	233,5
Kopal, Sierra Leone . . . . .	72,83	119,03	18,81	105,7	96,05	—	12,99	114,9	17,22	125,5	173,6
Kopal, Manila . . . . .	127,6	175,17	15,98	137,9	188,2	—	68,21	136,3	22,99	133,3	186,4
Kopal, Brasilien . . . . .	108,99	171,4	7,66	127,7	72,66	—	46,25	113,8	38,74	136,7	225,9
Kopal, Sierra Leone . . . . .	65,7	110,5	16,27	94,55	117,0	—	15,32	123,8	22,31	95,23	135,4
Kauri . . . . .	37,39	53,84	20,07	90,99	—	—	17,14	61,07	10,39	67,70	74,71
Mastix . . . . .	52,73	81,79	51,13	175,7	185,0	84,41	23,23	50,24	49,28	165,0	217,8
Schellack, dunkel . . . . .	61,13	203,0	3,56	35,57	13,25	—	—	—	—	—	—
Sandarak, Mogador . . . . .	134,39	143,42	13,2	112,2	99,98	—	64,84	136,14	14,28	126,4	69,13
Sandarak, Australien . . . . .	131,15	134,32	17,44	125,4	63,83	—	106,6	137,26	9,93	—	—
Animi Nr. 1 . . . . .	18,69	73,15	6,3	105,3	182,7	—	9,25	58,73	—	106,1	207,4
Animi Nr. 2 . . . . .	30,22	93,5	6,85	96,21	95,85	—	—	—	—	—	—
Dammar . . . . .	35,22	32,73	75,96	127,5	169,4	—	10,85	60,44	86,57	127,0	196,8
Bernstein . . . . .	16,7	121,27	18,86	58,98	82,82	—	—	—	—	—	—
„Succinit“ . . . . .	11,24	113,68	7,06	55,05	78,4	—	10,60	99,19	16,25	74,34	147,8
Kolophonium . . . . .	—	—	—	—	—	—	146,46	153,01	15,94	133,7	302,1

41\*

Das Verhalten gegen Farben wird wie bei flüssigen Sikkativen erprobt. Die Beschaffenheit der trockenen Lackhaut prüft man auf Glanz, auf Härte und Zähigkeit (durch mechanische Vorrichtungen wie den Lackprüfer von Clemen<sup>1)</sup>, auf Elastizität (durch Stanz- und Biegeproben mit lackierten Blechen), auf Beständigkeit gegen Abnutzung durch Abreiben (Reiben mit dem Finger, Schleifen mit Bimsstein und Wasser) und auf Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit, Laugen und Säuren und gegen Atmosphärlinien.

### Ölfarben

sind homogene Mischungen von trocknendem Öl, Firnis oder Öllack mit Erdfarben oder organischen Farbstoffen, die auch Beschwerungsmittel, fäulnishemmende Stoffe oder Rostschutzmittel enthalten können.

Enthält das Untersuchungsmaterial flüchtige Bestandteile, so destilliert man dieselben zunächst mit Wasserdampf ab und prüft das Destillat auf Terpentinöl usw. (siehe Abschnitt Öllacke). Öl und Farbstoff bestimmt man am schnellsten durch halbstündiges Erwärmen einer gewogenen Probe mit Alkohol-Äther, Abfiltrieren, Fettfreiwaschen und Wägen des trockenen Rückstandes. Genauer ist die Trennung nach Sacher (Farbenztg. 16, Nr. 48; 1911): etwa 2 g Substanz läßt man mit 10 ccm reinem Chloroform (oder Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen usw.) stehen, bis keine Substanz an der Gefäßwand mehr haftet, gibt dann 40 bis 50 ccm absoluten Alkohol zu, rührt einigemal um, läßt absetzen und filtriert. Man wiederholt die Extraktion, trocknet den Rückstand, wägt ihn, verjagt das Lösungsmittel aus den vereinigten Auszügen und wägt den Ölrückstand. Dieser wird hierauf wie der Ölanteil von Lacken untersucht. Bei Malerfarben ist gewöhnlich auf Mohnöl und Nußöl zu prüfen. — Im unlöslichen Rückstand bestimmt man den Farbstoff, prüft auf Beschwerungsmittel wie Kreide, Gips, Baryt, Kaolin und gegebenenfalls auf fäulnishemmende Zusätze wie Kupfersalze, Quecksilberoxyd u. dgl.

Für die Wertbestimmung sind die praktischen Methoden ausschlaggebend. Anstrichfarben prüft man auf Streichfähigkeit, Deckvermögen, Farbaufwand, Trockenfähigkeit, Elastizität des Anstrichs, Verhalten gegen Wasserdampf, Gase und Säuren und Rostschutzvermögen.

## H. Oxydierte Öle.

Die 3 Gruppen oxydierter Öle, die technisch verwendet werden: aus halbtrocknenden Pflanzenölen und flüssigen Wachsen, aus trocknenden Ölen und aus Tranen, sind nicht nur nach den Rohstoffen und z. T. nach der Herstellung, sondern auch hinsichtlich der Beschaffenheit und der technischen Verwendung sehr verschieden voneinander. Gemeinsam ist ihnen der Gehalt an sog. oxydierten Säuren, Oxydationsprodukten der mehrfach-ungesättigten Säuren bzw. ihrer Glyceride: echte Oxyssäuren und deren Anhydride (Esteride, Äther, vielleicht auch

<sup>1)</sup> Bezugsquelle: Firma Hugo Keyl, Dresden-A.

Lactone), wahrscheinlich auch Ketosäuren und Ketoxyssäuren, durch Spaltung entstandene niedrige Fettsäuren u. a. m. Die Oxydationsprodukte sind aber bei den 3 Klassen nach Art und Menge sehr verschieden.

**a) Oxydierte halbtrocknende Öle**  
(Geblasene Öle, lösliches Ricinusöl)

werden aus den Rohstoffen — in erster Linie Rüböl, Baumwollsamensamen- und Maisöl — durch mehrstündiges „Blasen“ mit Luft, gewöhnlich bei 70 bis 120°, bis zur gewünschten Verdickung erhalten und vorwiegend in Mischung mit Mineralölen als Schmiermittel verwendet. Die analytisch zur Unterscheidung von den ursprünglichen Ölen und zur Wertbestimmung wichtigen Änderungen der Eigenschaften bzw. Kennzahlen sind namentlich: einerseits die Erhöhung des spez. Gewichtes, des Brechungsindex, der Zähigkeit, der Säurezahl und der Verseifungszahl, insbesondere aber der Hydroxylzahl und der Reichert-Meißlzahl, andererseits die Erniedrigung der Jodzahl, der Hehnerzahl und die Erniedrigung bzw. das Verschwinden der Hexabromidzahl.

Die Veränderung der Kennzahlen ist selbstverständlich je nach dem Oxydationsgrad größer oder kleiner. Beispiele von Kennzahlen stärker oxydierter Öle sind in der folgenden Tabelle den Kennzahlen der betreffenden ursprünglichen Öle gegenübergestellt. Die Zahlen können aber nicht etwa als Normal- oder Grenzwerte angesehen werden.

	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert-Meißlzahl	Freie Säuren als Ölsäure berechnet %	Oxydierte Säuren %
Olivenöle . . .	0,915 bis 0,918	188 bis 196	79 bis 90	95,1 bis 95,8	0,3 bis 0,8	1 bis 20	
Geblasene Olivenöle . .	bei 40° 0,939 bis 0,972	210 bis 240	30 bis 50	80 bis 90	2,8 bis 6,6	5 bis 15 (urspr. Öl 1,2)	
Rüböle . . . .	0,913 bis 0,917	170 bis 179	94 bis 106	94,8 bis 95,5	0,2 bis 0,4	0,3 bis 6	
Geblasene Rüböle . . .	0,967 bis 0,977	195 bis 270	47 bis 65	84,9 bis 88,6	3,8 bis 8,8	5 bis 8	20,7 bis 27,6
Baumwollsamensamenöle . .	0,922 bis 0,925	190 bis 198	105 bis 111	94,2 bis 95,9		0,3 bis 1	
Geblasene Baumwollsamensamenöle . .	0,972 bis 0,979	214 bis 228	46 bis 65	84		1 bis 7	26,5 bis 29,4
Walratöl . . .	0,8799	130,4	82,1	—		2,0	
Geblasenes Walratöl . .	0,8989	142,3	67,1	—		3,3	

Zur Unterscheidung von anderen dickflüssigen oder verdickten Ölen, die zum Teil sehr ähnliche Kennzahlen zeigen, prüft man den Geruch, die Löslichkeit, den Gehalt an flüchtigen und an oxydierten Säuren.

Die geblasenen Öle zeigen, auch wenn der ursprüngliche Ölgeruch noch durchschlägt, meistens einen scharfen, charakteristischen Geruch. Sie lösen sich im Gegensatz zu Ricinusöl schwer in Alkohol (wenn auch leichter als die ursprünglichen Öle, z. B. geblasene Baumwollsaatöle in etwa 10 bis 20 Teilen absol. Alkohol), während sie in Benzin, Petroläther u. dgl., besonders in den russischen Sorten, leicht löslich sind (daher der Name lösliches Ricinusöl). Noch charakteristischer ist die teilweise Unlöslichkeit der abgeschiedenen Säuren, d. h. des oxydierten Teiles, in Petroläther. Charakteristisch ist auch die Löslichkeit der Alkalisalze in Kochsalzlösung, die Seifen lassen sich schwer aussalzen. Von der Ricinolsäure unterscheiden sich die künstlich oxydierten Säuren zur Genüge durch die äußere, harzige Beschaffenheit und durch die Konstanten. Die flüchtigen löslichen Säuren werden durch die Reichert-Meißzahl bestimmt, die oxydierten Säuren am besten nach der Methode von Fahrion (S. 596). Einen Anhaltspunkt für den Gehalt an oxydierten Säuren gibt auch die Bestimmung der Acetylzahl oder der Hydroxylzahl; nachdem aber die oxydierten Säuren im geblasenen Öl zum Teil als Ester enthalten sind, findet man bei unmittelbarer Acetylierung des geblasenen Öles zu niedrige Werte und acetyliert deshalb besser die abgeschiedenen Fettsäuren oder noch besser deren Ester.

Bei der Unterscheidung geblasener Öle voneinander handelt es sich in den meisten Fällen nur um die Entscheidung, ob ein Produkt aus Baumwollsaatöl oder Rüböl vorliegt; die Farbenreaktionen versagen, aus den Konstanten lassen sich selbstverständlich keine Schlüsse ziehen; Anhaltspunkte geben dagegen der Geruch: er erinnert an den des rohen Öles, die Konsistenz der abgeschiedenen Fettsäuren: von Rüböl flüssig, von Cottonöl talgig, schließlich das Verhalten der aus den petrolätherlöslichen Fettsäuren dargestellten Bleiseifen: die aus geblasenem Rüböl lösen sich vollständig in warmem Äther, von den anderen bleiben größere Mengen Bleisalze gesättigter Fettsäuren (Schmelzpt. bis 60°) ungelöst.

#### b) Oxydierte trocknende Öle.

Von diesen kommt für die technische Untersuchung nahezu ausschließlich das Produkt der fast vollständigen Oxydation und teilweisen Polymerisation von Leinöl, das technische Linoxyn<sup>1)</sup> in Betracht, das entweder nach Walton durch langsame Oxydation von Leinölfirnis auf Geweben bei ca. 40° oder schneller nach Taylor durch Blasen bei höherer Temperatur erzeugt wird. Es ist je nach dem Oxydationsgrad eine feste elastische, nicht klebende, auch in der Wärme trockenbleibende Masse oder noch klebrig, zäh und schmelzbar. Die Farbe ist meistens goldgelb, der Geruch ähnlich dem anderer oxydierter Öle, aber eigenartig, mitunter säuerlich und stechend, sonst süßlich. Das spez. Gewicht ist größer als das des Wassers, ungefähr 1,01 bis 1,10.

<sup>1)</sup> Man bezeichnet dieses Produkt meistens schlechtweg als Linoxyn. Diese Bezeichnung kommt aber nur dem Oxydationsprodukt des reinen Leinöls, das weder Sikkativ noch unverändertes Leinöl enthält, zu (siehe auch Fahrion, Trocknende Öle, S. 244).

Für die analytische Untersuchung ist das Verhalten gegen Lösungsmittel von Wert; Linoxyn ist praktisch unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, dagegen fast vollständig löslich in siedendem Eisessig, in einer Mischung von Benzol, Aceton und Methylalkohol, in heißem Anilin, in Tetralin, unter Zersetzung auch in Nitrobenzol, bei 150° (also unter Druck) selbst in Benzol. Es löst sich ferner unter charakteristischer Rotfärbung in Laugen, natürlich besonders leicht in alkoholischen Laugen, und ist auch in schwacher alkoholischer Salzsäure unter Umesterung löslich. Petroläther und ebenso Alkohol lösen bei kurzer Einwirkung wenig, mit der Zeit viel auf. Z. B. lösen sich von einem normalen „Waltonöl“ bei 4wöchiger Behandlung mit kaltem Petroläther 18 bis 20%, mit kaltem Alkohol sogar 55%, vorwiegend nichtoxydierte, aber auch oxydierte Bestandteile. Solche Auszüge sind zur Prüfung auf Zusätze wie Ricinusöl, Standöl u. dgl. geeignet.

Zur Ermittlung des Oxydationsgrades bestimmt man nach Verseifen des Linoxyns und Abscheiden der Fettsäuren die oxydierten Säuren wie bei der Analyse oxydierter halbtrocknender Öle. Ferner bestimmt man das spez. Gewicht, die Verseifungszahl, die Jodzahl, etwa auch die Acetylzahl und vor allem auch den Aschengehalt (die Sikkativmetalle).

Aus der folgenden Tabelle sind analytische Daten handelsüblicher Linoxynsorten zu entnehmen. Die Zahlen sind keine Grenzwerte, z. B. kann der Gehalt an oxydierten Fettsäuren — ohne die wasserlöslichen — auf über 60% ansteigen.

Technische Linoxyne	Beschaffenheit	Spezifisches Gewicht	Asche %	Verseifungszahl	Jodzahl	Nichtoxydierte Säuren %	Oxydierte Säuren	
							Unlöslich %	Wasserlöslich %
Waltonöl <sup>1)</sup>	weich	bei 14,5° 1,0791	1,40	272	59,1	32,2	39,7	17,4
Waltonöl <sup>1)</sup>	normal	bei 17° 1,0727	0,92	294	60,7	33,2	34,1	20,9
Waltonöl <sup>1)</sup>	stark oxydiert	bei 18,5° 1,0430	1,27	307	48,7	36,5	36,7	12,6
Unbekannte Herkunft	fest	—	—	287	52,2	—	53	

Dem Linoxyn sehr ähnlich ist das „Tungoxyn“, das Oxydationsprodukt des Holzöles. Es ist eine weiße, feste, wenig elastische trockene Masse. Die „Tungoxysäure“ ist ein zäher Syrup, der sich in alkoholischer Kalilauge wie die Linoxysäure mit tieferer Farbe löst. Die Untersuchung wird in derselben Weise ausgeführt wie die des Linoxyns.

Linoleum zement ist eine Mischung von technischem Linoxyn mit Lackharzen, Korkpulver, Erdfarben, evtl. Zusätzen von Standöl, polymerisiertem Holzöl, gewissen Ölpechen u. a. m., der zum Unverbrennlichmachen oder auch nur zum Beschweren anorganische Füllstoffe

<sup>1)</sup> Fritz, Chem. Rev. 20, 49; 1913.

zugesetzt sein können; durch Aufpressen auf Gewebe, gewöhnlich Jute, und „Reifenlassen“ wird das Linoleum erhalten, aus einer ähnlichen Masse durch Pressen auf Papier die Linkrusta. Zur chemischen Untersuchung behandelt man mit Äther; löst sich außer Harz auch eine nennenswerte Menge Leinöl, so war die Oxydation ungenügend. Zur annähernden Trennung des Linoxyns und des Harzes vom Kork und den Mineralstoffen erhitzt man nach Ulzer und Baderle mit Benzol unter Druck auf 150°, filtriert, wäscht mit Benzol, trocknet das Ungelöste bei 110° und wägt. Dann wird verascht und wieder gewogen, wodurch sich die Menge der Asche und des Korkes ergibt. (Die Asche setzt sich zusammen aus der des Firnis, des Korkes, den Erdfarben und den Füllstoffen. Über 20% machen brüchig, es kommen aber trotzdem weit höhere Gehalte vor.) Der Rückstand des Benzolauszuges enthält außer dem Linoxyn und dem Harz noch die benzollöslichen Korkbestandteile, und zwar etwa 4% vom Korkgewicht. Man korrigiert dementsprechend das Gewicht der Extraktmenge und des Korkes. Eine quantitative Trennung von Linoxyn und Harz ist nicht durchführbar.

Für die Bewertung von Linoleum kommen vor allem praktische Prüfungsmethoden in Betracht (Burchartz, Mitt. kgl. Techn. Anst. Berlin, 17, 285; 1899; siehe auch Ingle, Journ. Soc. Chem. Ind. 23, 1197; 1904): man bestimmt das spez. Gewicht, das Gewicht pro Quadratcentimeter, die Gesamtdicke und die Schichtendicke, Festigkeit, Biegsamkeit, Dehnung, Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung durch Behandeln mit verdünnten Säuren, Alkalien, Seifenlösungen, Mineralölen, Terpentinöl und besonders auch die Wasserdurchlässigkeit oder das Aufnahmevermögen für Wasser.

Beispiele für die Zusammensetzung von Linoleumsorten nach Ulzer und Baderle (nicht korrigiert).

Sorte	Wasser	Gesamt- asche	Organische Korksubstanz	Benzol- extrakt
Deutsches Fabrikat.	2,8%	20,3%	53,0%	24,0%
Taylor Terrakotta	2,7%	10,0%	71,5%	15,5%
Taylor hellgrün . .	2,6%	19,3%	64,7%	13,2%

### c) Oxydierte Trane.

(Moellon, Degras, Weißgerberdegras, Lederfett.)

Oxydierte Trane erhält man in emulgierter Form als Nebenprodukte der Sämischerberei, bei welcher die Häute mit einem Überschuß von Tran (bes. Dorschleber-, Walfisch- und Menhadentran) eingefettet werden, durch Auspressen des mit Wasser, dann mit Sodalösung vorbehandelten sämischgaren Leders (Moellon) oder durch Abstreichen und Auswaschen der Häute mit Soda- oder Pottaschelösung (Weißgerberdegras), dann durch direkte Oxydation von Tranen, z. B. auf Haut- oder Leder-schnitzeln (sog. künstlicher Degras, nicht zu verwechseln mit den vielfach gleichbenannten Ersatzprodukten aus Tran, Wollfett, auch geblasenem Harzöl, Mineralöl u. a. m.).

Degras schlechthin, ursprünglich mit Moellon gleichbedeutend, bezeichnet heute zumeist ein Gemisch von Moellon mit Tran, Klauenöl,

Wollfett, Talg und anderen festen Fetten. Degrasextrakt oder Moellon-essenz ist entwässerter Moellon, eine halb feste Masse oder ein dickes Öl.

Die charakteristischen, für die Verwendung zum Einfetten und Zurichten von lohgarem und chromgarem Leder wertvollen Degrasbestandteile sind die oxydierten Säuren, Derivate der Jecorinsäure, Clupanodonsäuren u. a. m., die man deshalb auch als Degrasbildner bezeichnet. Neben diesen enthält der Degras mehr oder weniger große Mengen unveränderter Transäuren und flüchtige Fettsäuren (Buttersäure, Valerian- und Capronsäure usw.), die durch Aufspaltung der ungesättigten Säuren gebildet werden, frei, verestert und z. T. als Seifen.

Die charakteristischen Kennzahlen reiner Degrassorten sind in nachstehender Tabelle den Kennzahlen der betreffenden ursprünglichen Trane gegenübergestellt.

Sorten	Dichte	Brechungs- exponent	Säure- zahl	Verseifungs- zahl	Acetyl- zahl <sup>1)</sup>	Jod- zahl	In Petroläther unlösliche oxy- dierte Säuren %	
Sardinextran <sup>2)</sup>	ursprüngl.		20,6			193,2	0,7 (0,2 feste)	
	Degras:		29,6			75,4	23,0 (7,3 feste)	
Waltran . . .	ursprüngl. <sup>3)</sup>	0,9270	0,4755	10,6	190,4	14,0	85,0	3,4
	Degras:	0,9423	1,4758	10,6	181,5	22,0	71,0	6,2
Robbextran . .	ursprüngl. <sup>3)</sup>	0,9258	1,4760	6,1	193,8	25,6	96,5	2,7
	Degras:	0,9465	1,4790	26,1	190,5	47,9	68,4	14,4
Dorschtran . .	ursprüngl. <sup>3)</sup>	0,9274	1,4755	13,6	187,9	19,4	148,0	0,9
	Degras:	0,9836	1,4780	28,3	183,4	28,3	100,5	19,4

Die Ansprüche an Moellon oder Degras sind je nach dem Verwendungszweck sehr verschieden; früher verlangte man, daß ein guter Handelsdegras über 10%, sogar 15% Degrasbildner enthalte, doch genügt für manche Verwendungszwecke ein geringerer Gehalt; der Gehalt an Wasser darf höchstens 20%, der an Asche nicht mehr als 3% betragen. Der Eisengehalt der Asche darf 0,05% nicht übersteigen.

Man bestimmt vor allem Wasser, Asche und Gesamtfett; bei „echtem“ Degras, welcher Haut- und Lederfragmente suspendiert enthält, auch diese Beimengungen. Im öligen Anteil bestimmt man die in Betracht kommenden Kennzahlen wie Säurezahl, Verseifungszahl und Jodzahl — die Bestimmung der Acetylzahl hat weniger Wert —, insbesondere werden aber die oxydierten Fettsäuren, die etwa zugesetzten fremden Fette und unverseifbaren Substanzen nach Art und Menge festgestellt.

Anhaltspunkte geben das spez. Gewicht des Gesamtfettes und der Erstarrungspunkt der Fettsäuren. Die Dichte reiner Degrasextrakte liegt etwa bei 0,945 bis 0,955, Dichten unter 0,920 weisen auf Zusätze

<sup>1)</sup> Unzuverlässig.

<sup>2)</sup> Fahrion, Chem.-Ztg. **17**, 524; 1893.

<sup>3)</sup> Eitner, Der Gerber, **1893**, 257.

fremder Fette wie Ölsäure, Talg, Wollfett u. dgl. Die Schmelzpunkte der Fettsäuren von Lebertran, Walfisch- und Japantran liegen bei etwa 18 bis 19°, bzw. 25°, bzw. 30 bis 31°; ein höherer Schmelzpunkt der Degrassäuren deutet auf Talgzusatz. Wollfett verrät sich oft schon durch den Geruch, durch den Oberflächenglanz des Gesamtfettes und der ab- geschiedenen Fettsäuren, sonst bestimmt man das Cholesterin als Acetat dessen durchschnittliche Ausbeute bei Wollfett ca. 34% beträgt. Die quantitative Zusammensetzung der handelsüblichen Degrassorten wechselt sehr stark, weil die Ansprüche, wie erwähnt, je nach dem Verwendungs- zweck sehr verschieden sind. Eine Anzahl Analyseergebnisse von Handelsprodukten verschiedener Herkunft ist in nachstehender Tabelle geordnet.

### Moellon- und Degrassorten

nach Analysen von Tortelli, Schmitz-Dumont, Hopkins, Coburr und Spiller u. a. m.

	Wasser %	Asche %	Unverseif- bares	Oxydierte Säuren %	Gesamtfett			
					Menge in %	S.-Z.	V.-S.	Jodzahl
3 deutsche Pro- dukte . . . .	17,7 bis 22,9	0,1 bis 0,6	1,1 bis 15,8	4,3 bis 9,7	—	11 bis 17	105 bis 172	39,6 bis 69,0
7 französische Produkte . .	7,6 bis 25,5	0,05 bis 0,58	14,0 bis 40,6	1,8 bis 6,0	73,2 bis 91,8	31 bis 40	93 bis 206	50 bis 102
7 englische Pro- dukte . . . .	1,5 bis 17,3	0,06 bis 0,70	0,9 bis 3,4	0,9 bis 16,7	82,3 bis 97,7	29 bis 119	170 bis 208	53 bis 122
12 amerikanische Produkte. . .	1,0 bis 40,6	0,05 bis 1,0	0,4 bis 42,6	1,1 bis 26,5	56,6 bis 96,6	32 bis 34	—	—

### J. Vulkanisierte Öle (Faktis).

Siehe den Abschnitt „Kautschuk und Guttapercha“ (S. 1196 u. 1209).

### K. Türkischrotöle und verwandte Produkte.

(Sulfurierte Öle.)

Die Türkischrotöle sind seifenleimartige Lösungen von Gemengen der Natron- oder Ammoniumsalze gewisser Oxyfettsäuren, besonders der Ricinolsäure oder der 10-Oxystearinsäure, deren Schwefelsäureester und inneren Ester (Estolide), sowie von Glyceriden (unverändertes neu- trales Öl, Diglyceride und Salze von Schwefelsäureestern der Glyceride). Ferner enthalten alle Rotöle Neutralsalze (Natriumsulfat oder Ammo- niumsulfat), geringe Mengen unverseifbarer organischer Körper und oft Glycerin.

Mit den Rotölen nächstverwandt sind konzentriertere Mischungen von qualitativ gleicher Zusammensetzung, aber ganz anderem Mischungsverhältnis der Bestandteile, insbesondere höherem Gehalt an Polyricinolsäuren bzw. anderen Estoliden, die unter Phantasienamen wie Monopoleseife und Isoseife in den Handel kommen; ferner werden Emulsionen und Lösungen dieser Substanzen in flüchtigen Lösungsmitteln (Tetrapol, Verapol usw.) erzeugt.

Die normalen Rotöle sind hellgelb bis höchstens braun gefärbte viskose Flüssigkeiten, die Spezialpräparate, wie Monopoleseife, dagegen feste oder halb feste, mehr oder weniger durchscheinende Massen; sie sollen klar sein und sich auch bei gegen Lacmus saurer Reaktion in nicht allzu hartem Wasser klar lösen oder wenigstens (wenn sie nur schwach sulfuriert sind), mit der zehnfachen Menge Wasser eine Emulsion geben, die beim Stehen keine Öltröpfchen ausscheidet und auf Zusatz von Ammoniak klar wird.

Die Angebote in Türkischrotöl und Appreturöl sollen nach dem Beschluß des Verbandes Deutscher Türkischrotöl-Fabrikanten fortan unter der Bezeichnung „Türkischrotöl (Appreturöl) x-proz., handelsüblich“ erfolgen. Die Prozentangabe bezieht sich auf den Gehalt an sulfuriertem und gewaschenem Ricinusöl; der Fettgehalt des „Sulfonates“ (diese Bezeichnung ist nicht definiert) kann zwischen 72 und 76% Fettsäurehydrat schwanken (durchschnittlich 75%), so daß z. B. ein 50-proz. handelsübliches Rotöl 36 bis 38% Fettsäure enthält. — Der Schwefelsäuregehalt schwankt in weiten Grenzen, ohne daß sich für bestimmte Qualitäten bestimmte Grenzwerte angeben ließen, weil für viele Verwendungszwecke der Gehalt an Polyricinolsäuren wichtiger ist als der an Fettschwefelsäureestern. Immerhin sind gute Rotöle meistens mittel- oder hochsulfuriert, d. h. mit 25 bis 30 Teilen Schwefelsäure auf 100 Teile Öl erzeugt, und enthalten oft 5 bis 10% organisch gebundenes  $\text{SO}_2$ . Die Untersuchung besteht in der Ermittlung der Zusammensetzung und in der praktischen Prüfung.

#### Gesamtfett.

a) Volumetrische Bestimmung nach Finsler Breindl (siehe auch Herbig, Chem. Rev. 13, 187; 1906). In einen Kolben von 150 ccm Balloninhalt mit 50 ccm fassendem, in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilten Hals werden genau 30 g Substanz eingewogen, in 70 ccm heißem Wasser gelöst, 25 ccm Schwefelsäure von 66% zugesetzt und bis zur klaren Abscheidung der Fettsäuren gekocht. Man füllt mit heißem Wasser oder Glaubersalzlösung nach, bis die Fettsäure in den Hals des Kolbens gestiegen ist, läßt dann das Kölbchen im Trockenschrank stehen und erhitzt hierauf die Fettschicht zur Entwässerung direkt mit dem Brenner. Nach dem Erkalten, evtl. nach halbstündigem Stehen liest man das Volumen der Fettsäule ab. 1 ccm Fettsäure entspricht nach dem spez. Gewicht 3,33% Gesamtfett. Infolge der spez. Gewichtsunterschiede und des unvollkommenen Entwässerns der Fettsäuren sind Fehler über 1% möglich. Die Methode eignet sich nur für die Betriebskontrolle, bei der immer Produkte aus gleichem Fettansatz von bekanntem spez. Gewichte

untersucht werden. Ähnlich ist die neuerdings vom Verband Deutscher Türkischrotöl-Fabrikanten empfohlene Methode (Zeitschr. D. Öl- u. Fett-ind. **41**, 321; 1921).

b) Präzisionsmethode (Herbig, Chem. Rev. **13**, 243; 1906, Fahrion, Seifenf. **35**, 415; 1915). Etwa 10 g Rotöl werden mit 50 ccm Wasser bis zur Lösung erwärmt, 25 ccm 10 proz. Salzsäure zugesetzt und wenigstens  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht, jedenfalls aber solange, bis sich die ölige und die wässrige Schicht vollständig klar getrennt haben. Nach einigem Abkühlen spült man mit Wasser und etwa 100 ccm Äther in einen Scheidetrichter, schüttelt nach Zusatz von 0,5 ccm Alkohol durch, läßt nach dem Absitzen die wässrige Schicht ablaufen und wäscht die ätherische Schicht dreimal mit je 15 ccm Wasser. Die wässrige Schicht und die Waschwässer werden zur Bestimmung der Gesamtschwefelsäure vereinigt, die ätherische Fettlösung wird im gewogenen Kolben eingengt, der Rest des Äthers abdunsten gelassen, der Rückstand 1 bis 2 Minuten über freier Flamme, dann eine halbe Stunde bei  $105^{\circ}$  getrocknet und gewogen.

Infolge teilweiser Anhydrierung der Oxy Säuren (Neubildung innerer Ester) beim Abkochen und beim Trocknen findet man meistens um einige Zehntelprozente Fett zu wenig. Zur Vermeidung des Fehlers könnte man wie bei der Fettsäurenbestimmung nach Fendler und Frank (S. 586) verfahren. Am sichersten wäre, wenigstens bei der Analyse von Ricinusrotölen, die folgende Bestimmung der Gesamtfettsäuren in Form der freien (nicht zu inneren Estern kondensierten) Säuren: das mineral säurefrei gewaschene Gesamtfett wird nach dem Abtreiben des Äthers ohne Trocknen und Wägen direkt, wie bei Bestimmung der Verseifungszahl, mit einem gemessenen Überschuß alkoholischer Lauge verseift und der Überschuß zurücktitriert; der Alkaliverbrauch wird direkt auf Ricinolsäure umgerechnet. Beispiel:

10,00 g Rotöl eingewogen; das Gesamtfett verbrauchte zur Verseifung 38,48 ccm  $\frac{1}{2}$ -Lauge = 1,0787 g KOH; 0,1880 g KOH = 1 g Ricinolsäure; 1,0787 g KOH = 5,7410 g Ricinolsäure; Gesamtfettsäuregehalt = 57,41%.

Fettschwefelsäuren (organisch gebundene Schwefelsäure).

Die Fettschwefelsäure berechnet man aus der organisch gebundenen Schwefelsäure, diese ergibt sich wiederum als Differenz von Gesamtschwefelsäure und an Alkali gebundener Schwefelsäure.

a) Bestimmung der Gesamtschwefelsäure: Die wässrige Lösung und die Waschwässer von der Gesamtfettbestimmung werden vereinigt, vorsichtig erwärmt, bis der gelöste Äther ausgetrieben ist, dann angesäuert, zum Sieden erhitzt und die Schwefelsäure wie üblich als Bariumsulfat gefällt. Man rechnet gewöhnlich auf  $\text{SO}_3$ , seltener auf  $\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  um.

b) An Alkali gebundene Schwefelsäure (Fahrion, Seifenf. **35**, 416; 1915): Zu 5 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 25 bis 50 ccm Äther, die sich in einem Scheidetrichter befinden, bringt man die Einwage von etwa 3 g Substanz, schüttelt kräftig durch und läßt stehen, wobei sich

die wässrige Salzlösung, die das Sulfat aufgenommen hat, der ungelöst bleibende Anteil des Rotöls und die ätherische Fettlösung in 3 Schichten übereinander absetzen. Man zieht die Salzlösung ab, schüttelt den Scheidetrichterinhalt noch zweimal mit Kochsalzlösung aus, säuert die vereinigten wässrigen Auszüge mit Salzsäure an, kocht und fällt mit Bariumchlorid. Auswertung: Der Ricinolschwefelsäureester  $C_{17}H_{32}(OSO_3H)COOH$  enthält in 378 Teilen 80 Teile  $SO_3$ , der Oxy-stearinschwefelsäureester  $C_{17}H_{34}(OSO_3H)COOH$  in 380 Teilen 80 Teile  $SO_3$ . Man findet also den Prozentgehalt des Rotöls an Fettschwefelsäureester, indem man die Prozente organisch gebundene, als  $SO_3$  berechnete Schwefelsäure mit 4,725 multipliziert. Um den Sulfurierungsgrad zu bestimmen, addiert man Gesamtfett- und  $SO_3$ -Gehalt und berechnet den Prozentsatz dieser Summe (Fettsäure plus Fettschwefelsäureester) an Schwefelsäure.

#### Neutralfett und Unverseifbares.

Die Lösung von 30 g Substanz in 50 ccm Wasser, 20 ccm Ammoniaklösung und 30 ccm Glycerin wird dreimal mit je 100 ccm Äther oder einem anderen nicht chlorhaltigen Fettlösungsmittel ausgeschüttelt; die vereinigten Ätherextrakte wäscht man mehrmals mit Wasser, destilliert das Lösungsmittel ab, trocknet den Rückstand bei  $100^\circ$  und wägt ihn. Der Rückstand besteht aus dem Neutralfett und den gewöhnlich sehr geringen Mengen unverseifbarer Stoffe, die nötigenfalls nach S. 584 bestimmt werden. Ist nur wenig Unverseifbares zugegen, so kann man den Gehalt an Diglyceriden nach S. 597 durch Bestimmung der Verseifungszahl des Rückstandes und der Verseifungszahl der aus demselben abgeschiedenen Fettsäuren direkt ermitteln.

#### Polyricinolsäuren (Etolide).

Die nach dem Ausäthern von Neutralfett und Unverseifbarem verbleibende ammoniakalische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und zur Abspaltung der gebundenen Schwefelsäure möglichst kurze Zeit aufgeköcht; die klar abgeschiedenen Fettsäuren wäscht man mineral säurefrei, trocknet vorsichtig und bestimmt die Esterzahl.

Ricinolsäure	E.-Z. =	0,0
Diricinolsäure	„ =	96,9
Triricinolsäure	„ =	130,6.

Die Esterzahlen der analogen inneren Ester von Oxystearinsäuren stimmen in der Größenordnung mit denen der Ricinolsäurederivate überein. Esterzahlen unter 100 weisen auf Gemenge von Ricinolsäure und Diricinolsäure mit höchstens geringen Mengen Triricinolsäure hin, höhere Zahlen auf Di- und Triricinolsäure. Die Fettsäuren guter Rotöle zeigen häufig Esterzahlen um 30 bis 40, die von Monopoleifen 50 bis 60, von Isoleifen bis über 80.

Die Bestimmung des Estolidgehaltes nach S. 597 ist umständlicher und kaum nötig.

### Abstammung des Öles.

Gewöhnlich handelt es sich nur darum festzustellen, ob das Rotöl aus Ricinusöl erzeugt ist oder aus einem anderen Material wie Abfallolivenöl (Tournanteöl). Man bestimmt die Acetylzahl bzw. Hydroxylzahl des Gesamtfettes und schließt, wenn sie bei 125 oder darüber liegt, daß reines Ricinusöl verwendet wurde; wird eine niedrigere Zahl gefunden, so kann ein anderes Material gebraucht worden sein, doch können auch Präparate aus Ricinusöl, die viel Polyricinolsäuren enthalten, Acetylzahlen unter der angegebenen Grenze aufweisen. Es würde sich deshalb empfehlen, nicht die Acetylzahl des Gesamtfettes zu bestimmen, sondern die der regenerierten Säuren, die man aus dem Gesamtfett durch Aufspaltung der inneren Ester mit alkoholischer Lauge und vorsichtige Wiederabscheidung der freien Säuren erhält. — Die Jodzahl des Gesamtfetts von Ricinusölprodukten liegt gewöhnlich nicht unter 70, bei übermäßiger Sulfurierung freier Ricinussäure kann die Jodzahl aber auch auf 50 und darunter sinken.

### Alkalien und Ammoniak.

7 bis 10 g der Probe werden mit Äther versetzt und viermal mit je 5 ccm Schwefelsäure (1:6) ausgeschüttelt. Liegt ein Ammoniakrotöl vor, so destilliert man den sauren Auszug mit soviel überschüssiger Natronlauge, daß die Seife ausgesalzen ist und die Lösung nicht schäumt, im gebräuchlichen Apparat, fängt das übergehende Ammoniak in  $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure auf und titriert zurück. — Enthält das Rotöl kein Ammoniak, so ist es fast in allen Fällen ein Natronrotöl, Kalirotöle kommen selten vor. Zur Bestimmung des Natrons wird die saure Flüssigkeit in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft, der Schwefelsäureüberschuß auf dem Sandbade verjagt, der Rückstand mit Ammonsulfat vermischt, geglüht, gewogen und das Natriumsulfat auf  $\text{Na}_2\text{O}$  umgerechnet. — Kali wird in derselben Weise bestimmt. Bei Natronammoniakrotölen bestimmt man beide Basen in aliquoten Teilen des schwefelsauren Auszuges wie oben.

### Salze.

Man digeriert 6 bis 10 g Substanz, am besten nach vorhergehendem Trocknen mit absolutem Alkohol, filtriert die ungelöst bleibenden Salze ab, wäscht sie mit heißem Alkohol, löst den Rückstand in heißem Wasser, dampft die Lösung ein, trocknet und wägt. Man prüft auf Sulfat und Chlorid, bestimmt allenfalls Schwefelsäure und Chlorjon und rechnet daraus den Gehalt an Sulfat und Chlorid (meistens Natriumsulfat und Kochsalz). Über die quantitative Sulfatbestimmung siehe auch oben S. 652.

Zum Nachweis von Eisen- und Kupfersalzen, die bei der Verwendung der Rotöle zum Färben und Drucken äußerst schädlich sind, schüttelt man das Öl mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt mit Äther und einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung, und schüttelt nochmals durch; die Bildung einer blauen Zone an der Grenze beider Schichten zeigt Eisen an, eine braune Zone Kupfer.

### Wasser.

Zur annähernden Bestimmung auf etwa 1% genau werden nach Fahrion (Chem. Ztg. 37, 1372; 1913) 2 bis 3 g Substanz im Platintiegel ohne Deckel bis zur Entwicklung eines kleinen Rauchwölkchens erhitzt. Sonst verwendet man die Xylolmethode.

### Organische Lösungsmittel.

Spezialpräparate können Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, andere Chlorkohlenwasserstoffe, Benzol usw. enthalten. Man destilliert 10 bis 20 g Substanz, evtl. nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure, mit Wasserdampf und mißt oder wägt nach dem Abscheiden des Wassers das Destillat. Das Lösungsmittel wird durch Bestimmung des spez. Gewichtes, des Siedepunktes, auch durch den Geruch, nötigenfalls durch die chemische Analyse, identifiziert.

### Praktische Prüfung.

Beständigkeit gegen das Aussalzen: Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man selbstverständlich Proben von gleicher Konzentration und gleichem Neutralisationszustand bei derselben Temperatur prüfen. Zur Prüfung des Verhaltens gegen Säure neutralisiert man bis zur eben beginnenden Rötung von Phenolphthalein, stellt auf 5, 10 oder 20% Fettsäuregehalt ein und tropft zu einer gemessenen Menge solcher Lösung titrierte Säure bis zur Trübung. Der Säureverbrauch wird auf 1 g Fettsäure umgerechnet. — In analoger Weise prüft man die Beständigkeit gegen Alkalien und Alkalisalze, indem man allmählich steigende Mengen von Lösungen der betreffenden Substanzen zufügt, solange noch keine Trübung erfolgt und dann die Konzentration des Zusatzes in der eben noch klaren Lösung bestimmt. Die Anforderungen sind je nach der Verwendung des Rotöles verschieden; Rotöle für die Alttrotfärberei müssen in 4 bis 5proz. Soda- bzw. Pottaschelösung noch vollständig löslich sein, von Ölen für andere Färbprozesse wird hauptsächlich Beständigkeit gegen Kochsalz, Glaubersalz, Schwefelnatrium, Hydrosulfit u. a. m. verlangt, von Ölen für die Bleicherei Beständigkeit gegen Hypochlorit. — Die besonders wichtige Kalkbeständigkeit erprobt man durch Zusatz von klarem Kalkwasser zur 5proz. Rotöllösung bis zur Trübung derselben oder direkt mit dem zu verwendenden kalkhaltigen Wasser. Zur Prüfung der Beständigkeit gegen essigsauren Kalk wird 1 l Wasser mit 12,5 ccm 10proz. Essigsäure und 5 ccm Calciumacetatlösung von 18° Bé versetzt, 1/2 ccm Rotöl zugefügt, zum Sieden erhitzt und abkühlen gelassen; minderwertige Öle scheiden klebrige Flocken von Kalkseife ab. Ähnlich prüft man das Verhalten gegen Calciumsulfat durch einstündiges Erhitzen von 1 l Gipslösung mit etwa 2 g Schwefelsäure, 4 bis 5 g Glaubersalz und 1 ccm 10proz. Rotöllösung. Eine Probe 5proz. Rotöllösung darf ferner nach Zusatz von 4 Raumteilen Magnesiumsulfatlösung (1 : 4) nur leicht getrübt sein, aber keine Flocken abscheiden. — Für die Alizarinrotfärberei ist das Verhalten des Rotöles gegen Alaun, sein „Tonerdebindungsvermögen“, wichtig. Man löst die Probe, die kein überschüssiges Alkali enthalten darf, in einem 250-ccm-Meßkolben, läßt

bei 60° einen Überschuß titrierter Alaunlösung zufließen, schüttelt bis zum Erkalten, füllt dann auf 250 ccm auf und filtriert. In einem aliquoten Teil des Filtrates wird die Tonerde titriert oder gravimetrisch bestimmt.

**Lösungsvermögen für flüchtige Zusätze:** 100 g konzentriertes, am besten auf 50% Fettsäuregehalt eingestelltes Rotöl werden mit 25 g Zusatz (Tetrachlorkohlenstoff oder dgl.) gut verrührt, wenn keine klare Mischung entsteht mit ein wenig Alkali zu klären versucht und hierauf geprüft, ob sich die Mischung in Wasser klar löst. Bei günstigem Ausfall wiederholt man die Prüfung mit steigenden Mengen Zusatzstoff und prüft ebenso eine vollständig neutralisierte und eine bis zur beginnenden Trübung angesäuerte Rotölprobe auf das Verhalten gegen flüchtige Zusätze.

**Emulgierungsvermögen für fette Öle:** Nach Erban werden 100 ccm 10 proz. Rotöllösung mit 75 ccm Wasser verdünnt und 5 g reines Olivenöl eingerührt. Man beobachtet die Haltbarkeit der Emulsion, verrührt sie dann noch mit 20 ccm Pottaschelösung von 38° Bé und prüft wieder die Haltbarkeit beim Stehen und beim Erwärmen. Dieselbe Probemulgierung wird mit einer durch Alkali neutralisierten und mit einer weiteren, bis zum Opalisieren angesäuerten Rotölprobe angestellt.

**Verwendbarkeit zum Färben:** Man tränkt ein Stück Baumwollgewebe mit dem etwa 1 : 15 bis 20 verdünnten Rotöl und ein gleichgroßes Stück mit einem als Type dienenden Vergleichsöl von bekannter Qualität, trocknet die Stoffe, beizt sie mit Tonerde und stellt einen Alizarinrosadruck her (der gegen Verunreinigungen des Öles besonders empfindlich ist), oder man färbt mit Paranitranilinrot. Die im kleinen Maßstabe ausgeführten Probefärbungen sind aber nie ganz zuverlässig.

**Verwendbarkeit zum Appretieren:** Man imprägniert Stücke von gebleichtem Baumwollgewebe mit 3,5 bis 10 proz. Lösungen des Rotöles, die sich in unverändertem Neutralisationszustand befinden bzw. mit Lauge neutralisiert bzw. bis zur Trübung angesäuert sind. Die Gewebe werden ausgequetscht, einerseits mit Luft bei 60°, andererseits auf der mit Dampf geheizten Kupfertrommel getrocknet; dann werden verschiedene Probestücke je 5 Minuten und 1 Stunde ohne Druck und 2 Stunden bei 2 Atm. gedämpft, hierauf mit 1/2 proz. kochender Seifenlösung geseift. Man beobachtet die Reinheit des Weiß, das Nachgilben bei längerem Liegen und die Einwirkung auf die Faser.

## L. Technische Fettsäuren, Elaine, Stearine.

Die technischen Fettsäuren werden vorwiegend eigens durch Spaltung von Neutralfetten erzeugt, daneben auch durch Abscheiden aus den bei der Raffination saurer Fette anfallenden Seifen erhalten. Nach der Konsistenz unterscheidet man: 1. technische Fettsäuren schlechthin, das sind die nicht weiter zerlegten Gemische von festen und flüssigen Säuren; 2. Elaine, die beim Pressen von Fettsäuren talgiger Konsistenz oder auch direkt durch Spaltung flüssiger Fette erhaltenen Säuren-

gemische und 3. Stearine, die beim Abpressen der Elaine als Preßkuchen zurückbleibenden festen Fettsäurengemische. Nach der Herstellung unterscheidet man: 1. Saponifikatfettsäuren (-elaine, -stearine), das sind die nichtdestillierten Fettsäuren von der Fettspaltung im Autoklaven oder mit sog. Reaktiv (Twitchell-, Pfeilring-, Kontaktpalter) oder mit Ricinusferment bzw. die aus diesen Fettsäuren erzeugten Elaine und Stearine; 2. Destillatfettsäuren, Produkte der Spaltung von Fetten mit Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure nachbehandelte Saponifikatfettsäuren, die durch Destillation gereinigt wurden; durch Abpressen derselben werden die Destillatelaine und -stearine erhalten.

Für die Bewertung der zum Spalten bestimmten Rohfette sind maßgebend: Der Gehalt an Reinfett (siehe S. 538), an Unverseifbarem, die Glycerinausbeute (Bestimmung der freien Säuren und Berechnung des Neutralfettgehaltes, direkte Glycerinbestimmung), die Ausbeute an festen Säuren (Jodzahl, Erstarrungspunkt der Gesamtfettsäuren) und schließlich die Farbe (weil die Säuren aus dunklen Fetten für die meisten Verwendungszwecke destilliert werden müssen). Siehe auch Bewertung von Rohfetten, S. 539.

Die Untersuchung der Produkte selbst ist bis auf einige Prüfungsmethoden, die nur bei Elain bzw. Stearin in Betracht kommen, bei den Fettsäuren jeder Art im wesentlichen gleich.

Reinheitsprüfung: Man bestimmt Wasser, Trübstoffe (Seifen) und Asche (bes. Spaltnittelreste, dann Eisen und Kupfer) nach S. 534 bis 538. Für die Destillation bestimmte Säuren sollen höchstens hundertel Prozente Asche enthalten.

Spaltungsgrad: Dieser ist der Bruchteil der theoretisch erreichbaren Spaltung, den das gespaltene Fett aufweist, also praktisch (d. h. unter Vernachlässigung des Gehaltes an Unverseifbarem) der Prozentgehalt an freien Säuren, genauer: der Gehalt an freien Fettsäuren, bezogen auf das Gesamtverseifbare. Man bestimmt ihn für praktische Zwecke genügend genau nach S. 581 aus der Säurezahl des Spaltungsproduktes und der Neutralisationszahl der reinen (d. i. neutralfettfreien) Fettsäuren oder aus der Esterzahl des Spaltungsproduktes, kann aber auch folgendermaßen verfahren: Eine nicht gewogene Menge Fettsäure, etwa 6 bis 7 g, wird mit Lauge — deren Titer nicht bekannt sein muß — erst neutralisiert und dann verseift. Bei Fettsäuren aus Kernfetten, die aus 100 Teilen Neutralfett rund 95 Teile Fettsäure geben, berechnet sich der Neutralfettgehalt (N) aus der Zahl der Kubikzentimeter Lauge, die nur zur Neutralisation verbraucht wurden (a) und den zur Verseifung verbrauchten Kubikzentimetern Lauge (b) nach der Formel:

$$N = \frac{1,053 b}{a + 1,053 b}$$

Fettsäuren, die durch Spaltung von Fetten mit Schwefelsäure erhalten oder zwecks Vermehrung der Ausbeute an festen Säuren mit Schwefelsäure nachbehandelt wurden, können Laktone (Stearolaktone, Behenolaktone) enthalten, die sich ebenfalls durch eine Esterzahl an-

zeigen. Bei Destillatfettsäuren, die ja kein Neutralfett enthalten können, kann die Esterzahl direkt auf den Laktongehalt umgerechnet werden. Bei nichtdestillierten Fettsäuren verfährt man nach Stiepel folgendermaßen: Man bestimmt die Verseifungszahl (A) und die Säurezahl (B) der Fettsäuren; die Esterzahl  $(A-B) = C$  entspricht in diesem Falle der Summe von Neutralfett und Laktone. Hierauf verseift man 20—30 g Fettsäure, scheidet aus der Seife die Fettsäuren wieder ab und bestimmt deren Verseifungszahl ( $A_1$ ) und Säurezahl ( $B_1$ ). Die Differenz  $(A_1-B_1) = C_1$ , die Esterzahl der glyceridfreien Fettsäuren, (auch als konstante Esterzahl bezeichnet) ergibt den Laktongehalt, die Differenz  $C-C_1$  den Gehalt an Neutralfett. — Diese indirekte Bestimmung ist aber nur dann anwendbar, wenn bloß echte Laktone zugegen sind, die bei der Verseifung zu oxyfettsauren Salzen aufgespalten, beim Zerlegen der Seife aber sofort regeneriert werden. Neben den echten Laktonen finden sich aber in nichtdestillierten Säuren gewöhnlich, vielleicht immer, andere innere Ester von Oxyfettsäuren (sog. Polyoxyfettsäuren oder Estolide, vgl. S. 597), die beim Verseifen aufgespalten, aber beim Zerlegen der Seifen mit Mineralsäure nicht oder doch erst nach sehr langem Erhitzen vollständig regeneriert werden. In solchen Fällen kann man Neutralfett nur durch Bestimmung des Glycerins mit Sicherheit ermitteln. Enthält das Spaltungsprodukt keine Mono- oder Diglyceride so ergibt sich aus seinem Glyceringehalt a und dem Glyceringehalt des ungespaltenen Fettes b der Neutralfettgehalt aus der Formel

$$x = \frac{100 a}{b} \%.$$

**Erstarrungspunkt:** Die Bestimmung wird am einfachsten im Apparate von Shukoff oder nach Wolfbauer (siehe S. 544) vorgenommen; sie ist für die Bewertung in erster Linie maßgebend, besonders bei Fettsäuren, die gepreßt werden sollen, weil man aus dem Erstarrungspunkt (dem sog. Talgtiter) den Gehalt der Probe an festen und flüssigen Säuren einigermaßen abschätzen kann (die Jodzahl gibt keinen sicheren Anhaltspunkt, weil ja auch ungesättigte feste Säuren vorhanden sein können). Wenn die qualitative Zusammensetzung bzw. die Abstammung und die Herstellung des Fettsäuregemisches bekannt ist, wie bei der Betriebskontrolle, kann man das Mengenverhältnis von festen und flüssigen Säuren aus dem Erstarrungspunkt ziemlich genau bestimmen. Nach de Schepper und Geitel mischt man Stearin und Elain, die aus dem im Betriebe regelmäßig verarbeiteten Rohmaterial und nach den betriebsmäßigen Verfahren hergestellt sind, in verschiedenen Verhältnissen, bestimmt von jeder Mischung den Erstarrungspunkt und erhält so ein für allemal die Vergleichswerte, die man tabellarisch ordnet. Selbstverständlich lassen sich nur Fettsäuren gleichen Spaltungsgrades vergleichen, Neutralfett erniedrigt den Erstarrungspunkt beträchtlich.

**Unterscheidung von Saponifikat- und Destillatfettsäuren:** Die Saponifikate haben einen milden, die Destillate einen charakteristischen Geruch, der für den Praktiker schon allein zur Erkennung genügt. Der Spaltungsgrad der Saponifikate liegt zwischen 88 und 98%,

zumeist um 90 bis höchstens 95%, d. h. sie enthalten 5 bis 10% Neutralfett (weitergehende Spaltung wird gewöhnlich zur Schonung des Materials nicht angestrebt), während Destillatsäuren frei von Neutralfett sind. (Abfallfettsäuren enthalten wenigstens 20 bis 30%, aber auch bis über 50% Neutralfett.) Destillatfettsäuren enthalten oft mehr Unverseifbares als die ursprünglichen Fette; das Mehr bilden Kohlenwasserstoffe und Ketone aus den Fettsäuren, die im Unverseifbaren des ursprünglichen Fettes und der Saponifikate nicht vorkommen (siehe unten bei Elain), doch kann man bei negativem Ausfall der Probe nicht auf Saponifikat schließen, weil bei sorgfältiger Destillation keine Vermehrung des Unverseifbaren eintritt. Destillat- und Saponifikatstearin konnten früher auch durch die Jodzahl bzw. durch den Gehalt an Isoölsäure unterschieden werden. Nur die Destillate enthielten Isoölsäure (aus der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Ölsäure gebildeten Oxystearinsäure entstanden) und zeigten daher Jodzahlen bis 15, während Saponifikate höchstens ganz kleine, von geringen Ölsäuremengen herrührende Jodzahlen zeigten. Dieses Unterscheidungsmerkmal ist heute nicht mehr zuverlässig, weil Saponifikate aus gehärteten Fetten ebenfalls Isoölsäure enthalten und deshalb höhere Jodzahlen aufweisen können.

Die Bestimmung und Untersuchung des Unverseifbaren erfolgt wie bei den neutralen Fetten, ebenso die Bestimmung der Kennzahlen.

Zum Pressen bestimmte Säuren werden auch auf ihre Krystallisationsfähigkeit geprüft. Bei Fettsäuren unbekannter Herkunft empfiehlt es sich, einen Preßversuch vorzunehmen, der auch im Laboratorium ohne Versuchsprelle, mit Hilfe eines genügend großen Parallelschraubstockes angestellt werden kann (Dubowitz, Seifens.-Ztg. 37, 627; 1910).

### Elaine.

Die Elaine, sowohl Saponifikate als Destillate, werden nach der Beschaffenheit unterschieden in kaltgepreßte, sog. weiche Elaine, die wenig feste Fettsäuren enthalten, und in warmgepreßte, harte Elaine, die entsprechend der größeren Löslichkeit fester Fettsäuren in warmer Ölsäure mehr Stearin enthalten; nach den Rohstoffen unterscheidet man auch Talgelain, Knochenfettelain u. s. w., die man als normale oder echte Elaine bezeichnen könnte, im Gegensatz zu den Sorten Tranelain (gewöhnlich aus polymerisierten Tranen erzeugt), Wollfettelain u. a. m. Der Hauptbestandteil der echten Elaine ist, wie der Name besagt, Ölsäure neben wenig stärker-ungesättigten Säuren und wechselnden Mengen fester Säuren. Saponifikatelain enthält außerdem das gesamte Neutralfett aus den gepreßten Fettsäuren sowie alle unverseifbaren Stoffe aus dem ursprünglichen Fett; Destillatelain enthält das Unverseifbare des Fettes und die bei der Destillation etwa neugebildeten Kohlenwasserstoffe.

Der Zusammensetzung entsprechend besteht die Untersuchung vor allem in der Bestimmung des Erstarrungs- oder Stockpunktes, der Jodzahl, dem Nachweis mehrfach-ungesättigter und polymerisierter Säuren, sowie in der Bestimmung und Untersuchung des Unverseifbaren.

Ist der Erstarrungspunkt höher als 20°, so empfiehlt es sich, das Verhältnis von festen und flüssigen Säuren festzustellen. — Die Jodzahl liegt gewöhnlich zwischen 70 und 90, die innere Jodzahl zwischen 90 und 100 bis 120. Bei auffällig hoher innerer Jodzahl stellt man die Hexabromid- und die Octobromidprobe an und prüft nach S. 596 auf polymerisierte Transsäuren. — Ein hoher Gehalt an Unverseifbarem kann durch Zusätze von Mineral- oder Harzöl hervorgerufen sein, manche Elaine enthalten aber auch schon an sich viel Unverseifbares, Destillat-elaine bis 10%, Wollfettelaine bis über 50%.

Zur Unterscheidung der Kohlenwasserstoffe von gewöhnlichen Destillatelainen, von Wollfettelainen und von Mineral- und Harzölen bestimmt man vor allem die Jodzahl und das Drehungsvermögen des Unverseifbaren (vgl. auch S. 603):

Kohlenwasserstoff	Jodzahl	Drehungsvermögen
Mineralöl . . . . .	6 bis 12	maximal + 2,2° (in 4 proz. Benzollösung)
Kohlenwasserstoffe der Destillatelaine	62 bis 69	+ 4,8° bis 9,6°
Kohlenwasserstoffe der Wollfettelaine . . . . .	50 bis 80	+ 18° bis + 28°
Harzöl . . . . .	40 bis 50	+ 23° bis + 50°

Die Kohlenwasserstoffe der Wollfettelaine sind auch ziemlich viscos, sie zeigen bei 20° etwa 15 bis 20 Englergrade, unterscheiden sich aber von gleich zähen Mineralölen durch ihre Löslichkeit in zwei Raumteilen siedenden Essigsäureanhydrids (Marcusson, Seifenf. 35, 693; 1915) sowie durch die Löslichkeit in gleichen Raumteilen einer Mischung von 9 Teilen 96 proz. Äthylalkohol in 1 Teil Methylalkohol bei 20°. Über die Prüfung von Elaine für Schmälzen siehe S. 629.

### Stearine.

In reinen Stearinen können alle festen Säuren von der Palmitin- bis zur Lignocerinsäure enthalten sein, dann Oxystearinsäure und Stearolaktone (evtl. auch Homologe wie Oxybehensäure und Behenolaktone), Isoölsäure und analoge feste ungesättigte Säuren, hingegen Neutralfett und Unverseifbares höchstens in Spuren. Ein Stearin soll rein weiß sein, möglichst hoch schmelzen, keine mechanischen Verunreinigungen und höchstens Spuren von Asche, namentlich keinen Kalk enthalten (selbst Mengen unter 0,001% CaO verhindern das Abschmelzen des Dochtendes und bewirken dadurch Rußen und Ablaufen); Stearin soll keine allzu große Krystallisationsfähigkeit besitzen, aber auch nicht amorph und transparent sein.

Die Farbe beurteilt man nicht nur nach der Oberfläche, sondern auch nach dem Bruch: Ein grauer Bruch bei weißerer Oberfläche weist auf Schönungsmittel hin (komplementären Farbstoff wie Methylviolett). Man prüft ferner die Bruchfestigkeit und den Klang; reines Stearin klingt hell, mit Paraffin oder Talg vermisches dumpf.

Von den Kennzahlen ist die Jodzahl am wichtigsten, sie darf bei Saponifikaten nur wenige Einheiten, bei Destillaten höchstens 15 bis 20 betragen. — Die Neutralisations- und Verseifungszahl liegen normal

um 200 bis 210, niedrigere Werte weisen (bei normalem Gehalt an Unverseifbarem, d. i. höchstens gegen 1%) auf Fettsäuren von höherem Molekulargewicht als Stearinsäure — aus gehärteten Tranen, Rüßöl usw. — hin, die gegebenenfalls nach S. 627 bestimmt werden. Eine Acetylzahl zeigt, daß Oxystearinsäure oder Oxybehensäure usw. vorliegt.

Neutralfett kann in normalen, abgepreßten Stearinen nur von einem absichtlichen Zusatz (z. B. zur Verminderung der Krystallisationsfähigkeit) herrühren; es läßt sich durch direktes Ausziehen mit Äther oder Petroläther, genauer durch Verseifen und Bestimmen des Glycerin gehaltes nachweisen. Ein nicht gepreßtes Saponifikatstearin aus hochgehärteten Fetten kann größere Mengen Neutralfett enthalten.

Das Unverseifbare wird zweckmäßig nach dem Verfahren von Donath (Dinglers Polyt. Journ. 208, 305) ähnlich wie bei Wachsen (S. 585) bestimmt durch Verseifen mit alkoholischer Lauge, Fällen der sodaalkalischen Seifenlösung mit Chlorbaryum und Extrahieren des gewaschenen, bei 100° getrockneten Barytseifen-Baryumcarbonatniederschlages im Soxhletapparat mit Äther oder Aceton. Größere Mengen rühren von Wollfett her oder von Zusätzen: Paraffin, Ceresin, Pflanzenwachs, Montanwachs. Die unverseifbaren Bestandteile von Wollfett werden durch die Reaktionen von Liebermann und von Hager-Salkowski, sowie durch die Kennzahlen (siehe S. 604) nachgewiesen; Wachsalkohole durch Auskochen mit Essigsäureanhydrid als Acetate extrahiert, quantitativ durch die Hydroxylzahl bestimmt, das Unverseifbare von destilliertem Montanwachs, Montanon, nach S. 605. Über die Unterscheidung von Ceresin und Paraffin siehe S. 442.

Von größter Wichtigkeit ist natürlich die Bestimmung des Erstarrungspunktes; Destillatstearine zeigen gewöhnlich E.P. 48 bis 53°, reine Saponifikatstearine 52 bis 55°, solche aus gehärteten Fetten aber auch 57° und darüber. Zusätze von Carnaubawachs erhöhen den Erstarrungspunkt beträchtlich. Auch sog. Härtungsmittel, die den Schmelzpunkt nur scheinbar erhöhen, können in Stearinen — besonders in paraffinhaltigen oder sonst minderwertigen Sorten — vorkommen (siehe Abschnitt Kerzen).

### Fettpech

(Stearinpech, Stearingoudron, Kerzenteer) ist der bei der Fettsäuredestillation verbleibende Blasenrückstand, der als Asphalterersatz in der Lackfabrikation, zur Erzeugung von Kautschukersatzmitteln und zu vielen anderen Zwecken verwendet wird. Je nachdem die Destillation mehr oder weniger weit getrieben wird, ist der Rückstand braunschwarz bis tiefschwarz, teer-, pech- oder asphaltartig, doch ist die Beschaffenheit auch je nach der Art der ursprünglichen Fette (bes. bei Verwendung von Wollwachs, Cottonölseifenstock u. dgl.) ziemlich verschieden. Die Fettpeche bestehen aus Neutralfett, freien Fettsäuren mit einem hohen Gehalt an Oxy Säuren und deren Derivaten (Anhydriden, Laktone, inneren Estern), Ketonen, Kohlenwasserstoffen, Asphaltene, Fettalkoholen, Kupfer- oder Eisenseifen.

Zur Unterscheidung von anderen Pechen dient der qualitative Nachweis des Neutralfettes durch die Acroleinreaktion, die Destillationsprobe, sowie die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl (spezielle Ausführung S. 562), welche Kennzahlen meistens wesentlich höher sind als die anderer Pecher; die Verseifungszahl kann über 100 liegen.

Die quantitative Trennung von Verseifbarem und Unverseifbarem wird, wegen der Löslichkeit der Alkalisalze oxydierter Fettsäuren, nach Marcusson (Zeitschr. d. D. Öl- u. Fettind. **41**, 225; 1921) ähnlich wie bei Wachsen (S. 585) ausgeführt. Man verseift die benzolische Lösung von 5 g Substanz mit 25 ccm  $n_1$ -alkoholischer Lauge, neutralisiert annähernd mit  $n_2$ -HCl, dampft unter Zusatz von Sand ein, trocknet den Rückstand und extrahiert mit Aceton, wobei alle unverseifbaren Bestandteile mit Ausnahme der Asphaltene gelöst werden; die Seifen werden durch wiederholtes Kochen mit 50 proz. Alkohol aus dem Rückstand gelöst, die Lösung konzentriert und die Fettsäuren abgeschieden, die Asphaltene werden durch Benzol von den anorganischen Bestandteilen des Pechs und dem zugesetzten Sand getrennt.

Zur Unterscheidung der einzelnen Fettpechsorten voneinander prüft man nach Mansbridge (Journ. Soc. Chem. Ind. **12**, 182; 1918) vor allem die Löslichkeit in Schwerbenzin 0,785 bis 0,807, S. P. ca. 140°. Man kocht ungefähr 0,6 g in 10 ccm Lösungsmittel und läßt einige Minuten stehen. Stearinpeche von allen nichttrocknenden Fetten und Wollfettpech lösen sich vollständig, die übrigen Fettpeche und Knochenteerpech lösen sich nur teilweise mit Ausnahme von hartem und von elastischem Cottonölpech, die fast oder vollständig unlöslich sind. Stearinpech aus nichttrocknenden Fetten und Wollfettpech werden auch speziell durch die Probe von Donath und Margosches (Ausführung S. 424) unterschieden, letzteres ist auch durch seinen hohen Cholesteringehalt charakterisiert.

Zur Bewertung bestimmt man Schmelzpunkt oder Tropfpunkt, auch Flammpunkt und Brennpunkt, dann die Löslichkeit in Petroläther, Schwerbenzin, Benzol, Tetra, Schwefelkohlenstoff, etwa auch in Leinöl und Terpentinöl (s. a. Donath, Chem. Revue **12**, 73; 1905), ermittelt den Gewichtsverlust bei mehrstündigem Erhitzen auf 170 bis 180° und prüft schließlich die Härte mittels des Penetrometers von Dow (S. 419).

Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgt gewöhnlich nach der Methode von Kraemer und Sarnow (Chem. Ind. 1903, 55, vgl. S. 294): Etwa 25 g der Probe werden in einer kleinen Blechpfanne mit flachem Boden im Ölbad bei ungefähr 150° geschmolzen. In die Pechschicht, deren Höhe etwa 10 mm betragen soll, taucht man das eine Ende eines Glasröhrchens von 100 mm Länge und 6 bis 7 mm lichter Weite, nimmt das Röhrchen — das sich etwa 5 mm hoch füllt — heraus, indem man das andere Ende mit dem Finger verschließt und läßt unter Drehen an der Luft, nötigenfalls durch Liegen auf Eis, erkalten. (Nach Barta verfährt man praktischer in der Weise, daß man ein nur 5 mm hohes, an beiden Enden abgeschliffenes Röhrchen, das man auf eine befeuchtete Glasplatte setzt, mit dem heißen Pech vollgießt, nach dem Erkalten die kleine Kuppe von Pech mit einem angewärmten Messer abschneidet

und das Röhrchen an ein gleichweites 10 cm langes Glasrohr mit Hilfe eines Gummischlauches, Glas an Glas, ansetzt.) Nun beschickt man das Röhrchen noch mit 5 g Quecksilber und hängt es in ein doppeltes Bad, bestehend aus zwei Bechergläsern, die mit Wasser oder Paraffinöl gefüllt sind. In das innere Becherglas läßt man ein Thermometer so weit eintauchen, daß das Quecksilbergefäß in gleicher Höhe mit der Pechschicht steht (vgl. Fig. 16, S. 294).

Man erhitzt mit mäßig großer Flamme bis das Pech soweit erweicht ist, daß das Quecksilber die Schicht durchbricht und liest die Temperatur ab. Die Schmelzpunkte oder richtiger Erweichungspunkte werden nach diesem Verfahren niedriger gefunden als nach den üblichen Methoden, sie werden auch durch die Rohrweite, die Höhe der Pechschicht und die der Quecksilbersäule beeinflusst. Bei genauer Einhaltung der Bedingungen stimmen aber die Resultate untereinander gut überein.

Die Zusammensetzung der Fettpeche schwankt, wie die untenstehende Tabelle von Marcusson (a. a. O.) zeigt, innerhalb ziemlich weiter Grenzen.

Art des Peches	Schmelzpunkt (Krämer- Sarnow) ° C	Freie Säure, berechnet als		Verseifungs- zahl	Verseifbare Gesamt- bestandteile %	Unverseif- bares %
		Säurezahl	% Ölsäure			
Stearinpech						
a	74	25	13	102	87	13
b	41	23,1	11,6	55	38	62
c	—	17,2	8,8	50	24	76
Wollpech	22	6,5	3,3	41	29	71

## M. Kerzen.

Kerzen werden aus Stearin, aus Paraffin, Mischungen von Stearin und Paraffin (Kompositionskerzen), sowie aus Bienenwachs und aus Walrat erzeugt. Talglichter (Unschlittkerzen) kommen heute kaum mehr im Handel vor. Die Untersuchung besteht in der Prüfung der äußeren Beschaffenheit, in der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung und in praktischen Proben.

Man beurteilt Farbe, Glanz, Transparenz, Krystallstruktur, Biege- und Bruchfestigkeit, Aussehen der Bruchfläche, Härte, Sprödigkeit oder Knetbarkeit, Geruch.

Die äußere Beschaffenheit läßt gewöhnlich keinen Zweifel übrig, ob eine Kerze aus Stearin, Paraffin oder Wachs besteht, dagegen ist zur Feststellung von Beimengungen und der Zusammensetzung von Mischkerzen eine chemische Untersuchung des Materials nötig. — Beim Probenehmen ist zu berücksichtigen, daß beim Kerzengießen eine teilweise Entmischung des Materials, besonders von Stearin und Paraffin, eintreten kann; die Spitze kann um 3 bis 4% mehr Stearin als der Fuß enthalten, der Rand sogar bis 8% mehr als der Kern. Man schmilzt deshalb eine Kerze oder mehrere zusammen, entfernt den Docht und

entnimmt der gut durchgerührten Schmelze die Proben für die einzelnen Bestimmungen.

Talgkerzen sollen aus Neutralfett bestehen, dessen Titer d. h. der Erstarrungspunkt der Fettsäuren, nicht unter  $42,5^{\circ}$  liegt.

Stearinkerzen sind vor allem durch Bestimmung der Säurezahl auf einen unerlaubt hohen Paraffingehalt zu prüfen; bis 2% Paraffin werden toleriert, weil sie zum glatten Herausheben der Kerzen aus den Formen nötig sind. Im übrigen prüft man wie oben bei Stearin angegeben. Bei Stearinkerzen gilt ein Erstarrungspunkt über  $53^{\circ}$  als sehr gut, die untere Grenze ist etwa  $50^{\circ}$ .

Über Paraffinkerzen vgl. S. 319.

Bei Mischkerzen stellt man das Verhältnis von Stearin und Paraffin fest. Die „Kompositionskerzen“ bestehen gewöhnlich aus 2 Teilen Paraffin und 1 Teil Stearin, doch werden auch Paraffinkerzen, die nur 2 bis 10% Stearin (zur Erhöhung der Härte, Biegefestigkeit, auch zwecks leichter Entfernung aus den Formen) enthalten, häufig als Kompositionskerzen bezeichnet. Man trennt nötigenfalls Säuren und Unverseifbares und untersucht jeden Teil für sich. Wichtig ist die Prüfung auf Härtungsmittel und Trübungsmittel (siehe S. 665), sowie die Bestimmung des Erstarrungs- bzw. Schmelzpunktes, der nicht unter  $48^{\circ}$  liegen soll. Der Schmelzpunkt eines Gemisches von Stearin und Paraffin kann nicht aus den Schmelzpunkten der Komponenten berechnet werden. Für die Betriebskontrolle muß deshalb in jeder Fabrik eine Tabelle der Schmelzpunkte, welche die Mischungen aus den verwendeten Materialien zeigen, ausgearbeitet werden. Eine solche Tabelle ist von Scheithauer für Gemische von thüringischen Paraffinen und Stearin zusammengestellt worden (siehe nebenstehende Tabelle; vgl. auch S. 321).

Ceresinkerzen kommen höchst selten im Handel vor. Zur Identifizierung des Materials prüft man nach S. 442 ff. Ein Zusatz von Paraffin verrät sich schon durch den Geruch und durch die Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die Ceresinsorten schmelzen zwischen  $61$  und  $78^{\circ}$ , Ceresinkerzen sollen nicht unter  $66^{\circ}$  schmelzen.

Bei Wachskerzen handelt es sich vor allem um die Feststellung, ob das Material reines Bienenwachs ist. Betr. Reinheitsprüfung und Nachweis von Verfälschungen siehe Abschnitt Wachswaren, S. 696. Es kommen auch Kerzen, die nur mit einem Überzug von Wachs versehen sind, in den Handel; zeigt sich an der Bruchstelle, daß Mantel und Kern der Kerze aus verschiedenen Materialien zu bestehen scheinen, so ist jeder Teil für sich zu analysieren.

Walratkerzen, die hauptsächlich für photometrische Messungen verwendet werden, sollen aus reinem, bei  $45$  bis  $46^{\circ}$  schmelzendem Material mit einem Zusatz von wenigstens 3% und höchstens 4,5% gebleichtem, bei  $62^{\circ}$  schmelzendem Bienenwachs erzeugt werden. Häufig wird aber auch Stearin, Paraffin, Ceresin oder Talg zugesetzt. Die Verfälschungen lassen sich durch Vergleich der Kennzahlen mit den in der Tabelle S. 615 angegebenen Werten nachweisen.

Paraffin- und Mischkerzen werden häufig, um sie den Stearinkerzen ähnlicher zu machen, mit Härtungsmitteln und Trübungsmitteln ver-

Paraffin %	Schmelzpunkt °C	Stearin vom Schmelz- punkt 54° C %	Schmelzpunkt der Mischung °C
90,0	36,5	10,0	36,5
66,6		33,3	39,0
33,3		66,6	45,75
10,0		90,0	51,75
90,0	37,5	10,0	36,5
66,6		33,3	35,5
33,3		66,6	47,0
10,0		90,0	52,0
90,0	40,75	10,0	39,75
66,6		33,3	40,5
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,0
90,0	45,0	10,0	44,0
66,6		33,3	40,75
33,3		66,6	48,0
10,0		90,0	52,5
90,0	48,5	10,0	47,5
66,6		33,3	45,0
33,3		66,6	47,75
10,0		90,0	52,5
90,0	50,0	10,0	49,0
66,6		43,3	47,0
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,5
90,0	54,0	10,0	53,0
66,6		33,3	49,0
33,3		66,6	47,0
10,0		90,0	52,5
90,0	56,5	10,0	55,5
66,6		33,3	52,0
33,3		66,6	47,5
10,0		90,0	52,5

sehen. Die Härtungsmittel sind hochschmelzende Substanzen, die vor dem Erstarren der geschmolzenen Kerzenmasse auskristallisieren und nach dem Festwerden der ganzen Kerze in ihr eine Art tragendes Gerüst bilden, das die Stabilität tatsächlich etwas erhöht; als solche dienen u. a. Carnaubawachs, Montanwachs, Oxystearinsäure u. dgl., ferner Stearinsäureanilid, Phenylendiamin, Reten und andere aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Stickstoffverbindungen werden am schnellsten durch die bekannte Lassaig nesche Reaktion nachgewiesen, Anilide außerdem durch Spaltung mit Salzsäure und Anstellen der Anilinreaktionen, speziell Stearinsäureanilid durch den Schmelzpunkt der isolierten Verbindung: 93,6°. Reten kann durch den Schmelzpunkt 98,5° und durch das aus alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure gefällte Pikrat: orangefelbe Nadeln, Schmelzpunkt 123 bis 124°, identifiziert werden.

Als Trübungsmittel, um transparente Kerzenmassen opak zu machen, dienen Alkohol, seine Homologen, Aceton, dann  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol und Ester derselben; auch die als Härtungsmittel verwendeten aromatischen Kohlenwasserstoffe trüben. Alkoholzusatz merkt man bei frischen Kerzen schon am Geruch, bei älteren dagegen daran, daß der Alkohol aus der äußeren Schicht verdunstet, so daß die Kerze nur einen opaken Kern zeigt, der von einem durchsichtigen Mantel umgeben ist. Butyl- und Amylalkohol erkennt man an ihrem Eigengeruch und dem ihrer Acetate,  $\beta$ -Naphthol am Geruch und an der beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Chloroform von berlinerblau über grün nach braun umschlagenden Färbung. — Enthält das Kerzenmaterial Härtungsmittel, so muß immer der Erstarrungspunkt bestimmt werden, weil durch das Festbleiben des Härtungsmittels beim Schmelzen der Hauptmasse ein höherer Schmelzpunkt der ganzen Masse vorgetäuscht werden kann, während der Erstarrungspunkt nur wenig erhöht wird oder unverändert bleibt.

Zur Bestimmung der Dochtbeize prüft man den wässerigen Auszug des entfetteten Dochtes vornehmlich auf Phosphorsäure, Borsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ammonium- und Kaliumjon. Auch Chloride, Kieselsäure und Wolframsäure dürfen zugegen sein, aber kein Natrium- oder Calciumjon.

#### Praktische Prüfung.

Man mißt die Länge, den Durchmesser und das Gewicht eines Stückes, prüft, ob der Docht genau zentriert ist und beobachtet das Brennen und das Verhalten des Dochtes beim Verlöschen und Wiederanzünden (etwaiges Schweelen, Glimmen, Rauchen); ferner bestimmt man die Brenndauer der ganzen Kerze und den Materialverbrauch je Stunde (durch Brennenlassen an zugfreiem Orte, vor- und nachher wägen). Der Materialverbrauch hängt ab vom Kerzenmaterial, von der Stärke der Kerze und der Dicke des Dochtes. Man darf deshalb nur gleich große Kerzen, die gleich starke Dochte haben, miteinander vergleichen. Mit minderwertigen Kerzen stellt man die Biegeprobe (siehe S. 320) an; man spannt sie am Fuße in horizontaler Lage ein und beobachtet, ob bzw. um wieviel sie sich in einer oder mehreren Stunden unter ihrem Eigengewichte verbiegen. Bei Vergleichsproben müssen die Kerzen immer gleichweit herausragen (konventionell 21 cm) und gleichmäßig durchwärmt sein (3 Stunden bei Versuchstemp. liegen lassen).

### N. Seifen.

Die gewöhnlichen Sorten sind Kernseifen, Halbkernseifen, Leimseifen und Schmierseifen; höherwertige Sorten sind die festen Kaliseifen, die Feinseifen (Toiletteseifen) und die medizinischen Seifen. Seifenhaltige Erzeugnisse sind die Wasch- und Scheuermittel in Pulverform.

### Begriffsbestimmung und Anforderungen.

**Kernseifen.** Die offizielle Begriffsbestimmung des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands lautet: „Unter der Bezeichnung „Kernseife“ dürfen nur in den Handel gebracht werden alle lediglich aus festen oder flüssigen Fetten oder Fettsäuren, mit oder ohne Zusatz von Harz hergestellten, technisch reinen Seifen, die im frischen Zustande einen Gehalt von wenigstens 60 % seifenbildenden Fettsäuren, einschließlich Harzsäuren, aufweisen. Zusätze von Salzen, Wasserglas, Mehl oder ähnlichen Füllmitteln sind nicht gestattet.“ Kernseifen dürfen höchstens 0,15% freies Ätzalkali enthalten, gute Sorten nur Hundertelprozente.

Harzkernseifen sollen gemäß einer Abmachung des Verbandes der Seifenfabrikanten mit der badischen Regierung betr. Qualitätsbedingungen für öffentliche Ausschreibung an Seifenlieferungen höchstens 20% Harz enthalten. Im übrigen müssen sie den obigen Anforderungen an Kernseifen genügen.

Halbkernseifen (Eschwegerseifen) sollen wenigstens 46% Fettsäure enthalten; sie können mit Wasserglas, Carbonaten, Talkum usw. gefüllt sein. Der Gehalt an freiem Ätznatron sollte 0,2% nicht übersteigen.

Feste Leimseifen werden mit den verschiedensten Fettsäuregehalten erzeugt. Die besten Sorten reichen an den Fettsäuregehalt von reiner Kernseife heran, billigere Sorten gehen bis zu Gehalten von ca. 10% Fettsäuren herunter; sie sind natürlich gefüllt. Bei Harzleimseifen soll der Harzgehalt nicht über 50% der Gesamtfettsäuren betragen. (Der sog. Harzleim der Papierfabriken ist ein ausschließlich aus Harz hergestellter saurer Seifenleim.)

Schmierseifen (weiche Seifen, Kaliseifen). Unter reinen Schmierseifen versteht man nach der offiziellen Bestimmung solche, die mindestens 36% Fettsäureanhydride enthalten und technisch rein sind, d. h. Carbonate oder sonstige Salze nur in den zur Erzielung der Konsistenz unerläßlichen Mengen (meist 3 bis 4% Pottasche) enthalten und frei von Füllstoffen sind. (In Österreich wird nach den „Bedingungen für den Handel in Fettwaren an der Wiener Börse“ ein Mindestgehalt von 38% Fettsäure gefordert.) Gefüllte Schmierseifen sind solche, die weniger als 36% Fettsäure enthalten; sie sind meistens mit Stärkemehl, Karagheenmoos, Kaliwasserglas usw. gefüllt.

Feste Kaliseifen, ferner Kali-Natron-Seifen sind die höchstwertigen festen Seifensorten mit etwa 68 bis 74% Fettsäure.

Feinseifen (Schmuckseifen, Toiletteseifen) sind reinste pilierte Kernseifen, kaltgerührte Leimseifen (Kokosseifen) oder auf halbwarmem Wege erzeugte Leimseifen (Transparentseifen). Sie dürfen nicht über 0,1% freies Alkali und nicht über 0,5% Carbonat enthalten; bei Transparentseifen ist, soweit nicht technische Reinheit garantiert, ein höherer Carbonatgehalt zulässig. — Reine pilierte Seifen sollten nicht über 15% bei 105° flüchtige Bestandteile, ferner Harz nur in Mengen von unter 5% des Ansatzes, sowie keinen Zucker enthalten; ihre Fettsäuren sollten nicht unter 37° schmelzen und zweckmäßig Säurezahlen von 203 bis 212 zeigen. Unverseiftes Fett ist zu Überfettungszwecken in Gestalt

kleiner Zusätze von *Adeps lanae* usw. zulässig. Für Toilettewaschpulver gilt im großen ganzen dasselbe, doch dürfen diese auch ohne Deklaration Borax enthalten. — Geringwertige pilierte Seifen werden unter Zusatz mineralischer Streckmittel (Kaolin, Talkum) hergestellt.

Textilseifen sind keine eigenartigen Seifen, man verwendet sowohl Kernseifen wie auch Schmierseifen, ferner Faßseifen (Seifenleime) und sog. Softenings, häufig überfettete oder auch saure Seifenleime. Die Anforderungen sind je nach der Verwendung verschieden. Seifen für die Seidenfärberei müssen praktisch neutral sein (NaOH-Gehalt unter 0,1%), keine Fettsäuren aus trocknenden Ölen oder Tranen sowie kein Harz enthalten und leicht und klar löslich sein. Seifen aus Olivenöl oder gutem Elain sind am zweckmäßigsten. Für die Wollwäscherei sind Seifen aus flüssigen Fetten oder Elain geeignet, am besten Kaliseifen, dann Ammoniak-, zuletzt Natronseifen. Für „schwere Walken“ eignen sich Seifen aus stearinreichen Fetten mit Beimengung von Elain, aber ohne Leinöl, als Kern- oder noch besser als Schmierseife; für schwächere Kammgarnwalken Elain-Kaliseifen ohne Leinöl, Wollfett oder Harz mit geringem Alkaliüberschuß, auch Seifen aus Walkfett mit wenig Unverseifbarem, doch läßt sich — besonders für Streichgarne — jede ungefüllte harzarme Kernseife verwenden. Zum Entgerben geschmälzter Wolle dienende Seifen sollen kein Leinöl und nicht über 10% Harz enthalten; in Kaligerberseife sollen in der Regel unter 1% freies Kali und 2 bis 8% Pottasche, in Natrongerberseife nur  $\frac{1}{2}$  bis 1% Soda enthalten sein. Für das Auswaschen zusammengesetzter Schmälzen und Walköle eignen sich Kali- oder Ammoniumseifen aus Elain- und Ricinuschwefelsäuren besonders gut.

Medizinische Seifen sind so wenig wie die Textilseifen eine bestimmte Gruppe; es sind, soweit sie in Stückenform Verwendung finden, zum größten Teil pilierte Seifen, wie die meisten Schwefel-, Teerseifen usw., zum Teil Schmierseifen oder Lösungen, wie die meisten Desinfektionsseifen. Kaltgerührte Seifen sind als Grundseife für die meisten medikamentösen Seifen ungeeignet.

Waschmittel in Pulverform sind Mischungen von Seife und Soda, die auch Wasserglas, Persalze wie Natriumperborat, dann Salmiak, Terpentin und andere Zusätze enthalten können. Seifenpulver (nicht zu verwechseln mit gepulverter Seife, die technisch reine Kernseife ist) sind in der Regel mit Gehalten von 10 bis 35% Fettsäuren in Verkehr; sie sollen kein freies Ätzalkali enthalten. Waschpulver (Waschextrakt) sollte mindestens 5% Fettsäuren enthalten.

Sauerstoff entwickelnde Waschmittel sollten nach früherer Vorschrift wenigstens 1% aktiven Sauerstoff enthalten; später wurde ein Mindestgehalt von 0,5% bleichendem Sauerstoff festgesetzt. — Salmiak-Waschmittel sollten mindestens 0,5%  $\text{NH}_3$  enthalten.

Probenehmen. Beim Musterziehen und Aufbewahren der Proben ist das rasche Eintrocknen der äußeren Teile eines Seifenstückes zu berücksichtigen. Bei Stückseifen gibt nur die folgende, im Geschäftsbereich der Firma Georg Schicht A.-G. vorgeschriebene Art des Probenehmens richtige Durchschnittsmuster: Man teilt das Stück nach

der Breite ( $a-b$ ) in zwei möglichst gleiche Teile, teilt eine Hälfte ebenso nach der Länge ( $c-d$ ) und ein Viertel nach der Höhe ( $e-f$ ). (Siehe Fig. 5.) Man erhält so ein Achtel des ursprünglichen Stückes mit einem Achtel ursprünglicher Oberfläche.

Ist das Achtel zu groß um es zur Gänze einzuwägen, so nimmt man von ihm wiederum einen richtigen Durchschnitt: Man raspelt das Achtelstück, wägt, trocknet bis zur Gewichtskonstanz und wägt wieder. Von der gut durchgemischten, getrockneten Seife wägt man einen aliquoten Teil ab und rechnet die Einwage auf das ursprüngliche Gewicht der geraspelten wasserhaltigen Seife um. Ist das Seifenstück zu unregelmäßig geformt, als daß sich ein Achtel abteilen ließe, so muß man das ganze Stück raspeln, wägen, trocknen und von der eingewogenen getrockneten Probe auf die wasserhaltige Seife umrechnen.

Bei Block- oder Riegelseifen durchbohrt man das ganze Stück der Breite nach, am besten an verschiedenen Stellen, mit einem Stechbohrer. Will man die Zusammensetzung der Seife im schnittfrischen Zustande feststellen, so schneidet man die Enden des ausgebohrten Probestückes ab, soll aber die durchschnittliche Zusammensetzung im Zeitpunkt der Analyse bestimmt werden, so darf man natürlich die eingetrockneten Enden nicht entfernen.

Schmierseifen werden vor dem Probeziehen wenn möglich mit dem Spatel gut durcheinander gemengt; dann entnimmt man dem Behälter einen möglichst langen, schmalen Streifen von oben nach unten. Von Seifenpulvern und dgl. streut man eine größere Menge auf einen Bogen Papier, nimmt an verschiedenen Stellen kleine Proben, ohne etwa Knöllchen auszuschließen, und mischt gründlich, nötigenfalls unter Zerreiben. Gezogene Proben müssen in luftdicht schließenden Gefäßen verwahrt, ganze Seifenstücke mindestens in Stanniol verpackt werden. Für eine gründlichere Untersuchung sind wenigstens 100 g Material bereitzuhalten.

In systematischer Beziehung teilt sich die Seifenanalyse in die Bestimmung der Hauptbestandteile: Fettsäuren, Alkali, Wasser und in die der Nebenbestandteile: Beimengungen, Füllmittel und Zusätze (Riechstoffe, Desinfektionsmittel usw.). Vom Gesamtfett werden die Kennzahlen, evtl. auch Zusammensetzung und Herkunft der Fettsäuren sowie der Neutralfettgehalt bestimmt, vom Alkali außer der Gesamtmenge, der an Fettsäuren gebundene Teil, das freie Alkali und das Carbonat. Daran schließen sich praktische Prüfungen zur Beurteilung des Gebrauchswertes. Häufig prüft man aber nur die äußere Beschaffenheit der Seife, bestimmt das Gesamtfett und die eine oder die andere Kennzahl desselben und prüft qualitativ auf nicht erlaubte Beimengungen.

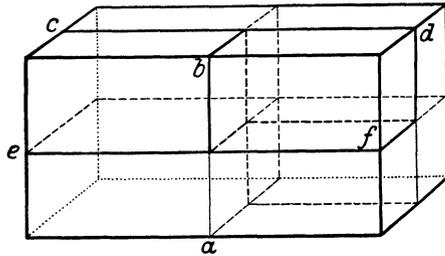


Fig. 4. Probenahme von Stückseife.

**Äußere Beschaffenheit.** Man prüft die Konsistenz, den Griff, die Farbe, den Geruch, oft auch den Geschmack (zu scharf abgerichtete Seifen geben bei der Berührung mit der Zungenspitze den „Stich“); bei Kernseifen ist festzustellen, ob sie keinen Beschlag zeigen, bei Feinseifen ist auch der Glanz und bei transparenten Seifen die Klarheit zu beurteilen.

### Gesamtfett.

Als solches bezeichnet man die Summe der Fettsäuren und Harzsäuren, des unverseiften Fettes und des fettähnlichen Unverseifbaren. Unter Fettsäuren sind immer die sog. Fettsäurehydrate ( $C_nH_{2n+1}COOH$ ) zu verstehen, die Berechnung der Säuren als Anhydride ist veraltet. In guten Seifen ist der Gesamtfettgehalt mit dem Fettsäuregehalt praktisch identisch.

Zur quantitativen Bestimmung genügt es in vielen Fällen wie bei der Hehnerzahlbestimmung nach der Wackskuchenmethode (S. 566) zu verfahren, wobei aber natürlich die Verseifung unterbleibt. Man wendet etwa 10 bis 20 g Seife an. Für Massenbestimmungen nach dieser Methode eignet sich der „Seifenanalysator“ von Stiepel („Die Grundzüge der allgem. Chemie usw.“, Augsburg, 1907, 190; Bezugsquelle Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin). Für Seifen, die nennenswerte Mengen wasserlöslicher Säuren (aus Kokosöl u. dgl.) enthalten, ist aber die Methode nicht anwendbar, ebensowenig für gefüllte Seifen, weil der Kuchen leicht Füllstoffe einschließt; auch kann man die mit Wachs oder Stearin vermengten Fettsäuren nicht zur weiteren Untersuchung zwecks Ermittlung des Fettansatzes verwenden. Man verwendet daher besser die Ausätherungsmethode, und zwar je nachdem es sich um Präzisions- oder um Massenbestimmungen handelt, in einer der beiden folgenden Ausführungsformen.

**Konventionmethode des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands:** 5 bis 10 g Seife bzw. bis 20 g Seifenpulver werden in ca. 100 ccm warmem Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit einem gemessenen Überschuß an Normalschwefelsäure und einigen Tropfen Methylorangelösung zersetzt und mit 100 ccm eines bis 65° siedenden Petroläthers geschüttelt. Wenn die Seife oxydierte Fettsäuren enthalten könnte, muß man mit Schwefeläther ausschütteln. Nach einigem Stehen läßt man die wässrige Schicht in einen zweiten Scheidetrichter ab und schüttelt sie nochmals mit 100 ccm Petroläther aus. Man wäscht beide Fettsäurelösungen mit Wasser mineralsäurefrei, vereinigt sie in einem gewogenen Kölbchen, dunstet das Lösungsmittel bei höchstens 70° ab und trocknet wiederholt im Wassertrockenschrank, am besten in Kohlendioxydatmosphäre, bis zum konstanten Gewicht. Sind die Fettsäuren merklich feucht, so setzt man beim Trocknen Alkohol zu, aber nur einige Tropfen, da größere Mengen schon Gewichtsvermehrung durch Bildung von Äthylestern der Fettsäuren hervorrufen können. — Bei Gegenwart niedriger Fettsäuren zerlegt man möglichst konz. Seifenlösungen, wäscht die ätherischen Auszüge mit Kochsalzlösung, treibt das Lösungsmittel bei höchstens 55° ab und bestimmt die verbleibenden Fettsäuren nach S. 586 in Form ihrer Kalisalze.

Seifen mit einem beträchtlichen Gehalt von Talkum, Kaolin usw. kocht man vor der Zerlegung einige Zeit mit alkoholischer Lauge, dampft ein, nimmt Wasser auf und verfährt im übrigen wie oben. Etwa vorhandenes Stärkemehl wird durch Kochen mit Salzsäure löslich gemacht.

Bestimmung mit dem Sapometer (Huggenberg, Zeitschr. f. öff. Chem. 1898, 163; Huggenberg und Stadlinger, Seifenfabr. 32, 653; 1912; Besson, Chem.-Ztg. 38, 645, 686; 1914): Der Apparat (Fig. 5) wird mit 20 bis 25 ccm Normalsäure und ein wenig Methylorangelösung beschickt. Die Einwage von 10 g harter, bzw. 20 g Schmierseife wird in Wasser gelöst und quantitativ in den Apparat gebracht. Gefüllte Seifen zersetzt man im Becherglas, löst die Fettsäuren in Äther und filtriert durch Watte in das Sapometer. (Man achte darauf, daß das Volumen der Seifenlösung und das der Mineralsäure zusammen nicht mehr als 97 ccm betrage, weil sich die wässrige Schicht beim Ausschütteln durch Lösen von Äther vergrößert und die Grenzfläche über der Marke 100 zu stehen kommen kann.)

Nach dem Abkühlen setzt man 100 ccm Äther zu, schüttelt kräftig um, bis die Fettsäuren gelöst sind, läßt zur Schichtentrennung stehen und gibt noch Wasser zu, bis die Grenzfläche der Schichten innerhalb der Graduierung steht. Nun gleicht man den Druck durch vorsichtiges Öffnen des Ventils aus, liest das Äthervolumen ab, entfernt das Sauerwasser aus der seitlichen Ausflußöffnung, mißt einen aliquoten Teil der Ätherlösung, am besten genau ein Viertel, in ein gewogenes Kölbchen ab und vertreibt den Äther. Nachdem die ätherische Lösung durch das Schütteln mit sehr verdünnter Schwefelsäure praktisch wasserfrei wurde, genügt es meistens den Fettsäurenrückstand nach dem Abdestillieren des Äthers 1 Stunde bei 55° zu trocknen. Bei sehr genauem Arbeiten neutralisiert man, wie oben angegeben, die Fettsäurenlösung, trocknet und wägt die Salze. — Die Methode ist weniger genau als die erste, genügt aber für Massenbestimmungen.

**Seifen ausbeute.** Die beim Seifensieden erzielte Ausbeute, bezogen auf die reinen Fettsäuren, ergibt sich durch Dividieren der gefundenen Prozente Fettsäure in 10 000.

Beispiel: Fettsäuregehalt = 62,5%, Ausbeute =  $10\,000 : 62,5 = 160\%$ . Selbstverständlich ist dabei das Austrocknen der Seifen zu berücksichtigen. Von eingetrockneten Seifen kann man die Ausbeute nur bestimmen, wenn das ursprüngliche Gewicht des untersuchten Stückes im schnittfrischen Zustande bekannt ist, so daß man den Fettsäuregehalt umrechnen kann. Z. B. wiege ein als  $\frac{1}{4}$ -kg-Stück bezeichnetes Muster bei der Untersuchung nur mehr 242 g und enthalte 64% Gesamtfett; dann war der Fettgehalt des frischen Stückes  $64 \cdot \frac{242}{250} = 61,9\%$



Fig. 5.  
Sapometer  
von  
Huggenberg  
und  
Stadlinger.

und die Ausbeute 161,5%. Die Ausbeute, bezogen auf den Fettansatz, der ja nicht aus reinen Fettsäuren besteht, ist natürlich entsprechend geringer. Man kann sie folgendermaßen berechnen:

$$\text{Seifenausbeute} = \frac{\text{Proz. ausnutzbare Säuren des Ansatzes} \times 100}{\text{Proz. Fettsäuren in der Seife}}$$

(s. Goldschmidt, Handbuch der Öle u. Fette, Leipzig 1910, III, 987).

Untersuchung des Gesamtfettes. Das bei der quantitativen Bestimmung abgeschiedene Fett kann nach den in den Abschnitten „Fette und Wachse“ und „Technische Fettsäuren“ beschriebenen Methoden vollständig untersucht werden. Zumeist genügt es die Art der Fettsäuren festzustellen, d. h. das Mischungsverhältnis von Kernfett und Leimfett, von festen und flüssigen Säuren, bei Schmierseifen von trocknenden und nichttrocknenden Ölen im Ansatz, sowie den Gehalt an Harzsäuren, an Unverseifbarem, evtl. auch an freien Fettsäuren oder an unverseiftem Neutralfett zu ermitteln.

Kern- und Leimfett. Wenn die Fettsäuren nur die normale Menge an unverseifbaren Begleitstoffen, wenig wasserlösliche Säuren und kein Harz enthalten, kann man das Verhältnis von Kern- und Leimfetten aus der Verseifungszahl schätzen, wobei man für die Säuren der Kernfette den Durchschnittswert 190, für die der Leimfette (Kokosöl, Palmkernöl) 250 annimmt. Zur exakten Bestimmung von Kokos- und Palmkernfettsäuren dient die Polenskezahl (s. a. Jungkunz, Seifens.-Ztg. 47, 189, 949; 1920), bei deren Ausführung man eine genau 5 g Fett entsprechende Menge Seife einwägt.

Freie Fettsäuren. Solche finden sich selten, nur in kaltgerührten Kokosseifen, dann in zu schwach abgerichteten oder überfetteten Seifen. Nach der Konventionsmethode werden 20 g Seife in neutralem 60 volumprozent. Alkohol gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -alkoholischer Lauge gegen Phenolphthalein titriert. 1 ccm entspricht 0,0282 ( $\log = 0,45025 - 2$ ) g Ölsäure.

Neutralfett. Richtig angefertigte Seifen enthalten nur dann Neutralfett, wenn dieses absichtlich zum „Überfetten“ zugesetzt wurde. Man schüttelt die erforderlichenfalls neutralisierte Lösung von ungefähr 10 g Seife in 50 prozent. Alkohol mit Petroläther erschöpfend aus, wäscht die Petrolätherlösung seifenfrei, konzentriert sie, trocknet und wägt den Rückstand. Dieser besteht aus dem Unverseifbaren und etwa vorhandenem Neutralfett. Zur Trennung der beiden Bestandteile wird abermals verseift und das Unverseifbare nach S. 584 abgeschieden. Die Differenz ergibt das Neutralfett. Von Lanolinseifen, die unverseiftes Wollfett enthalten, fällt man 10 g in wässriger Lösung mit Chlorcalcium, trocknet die Kalkseife ohne vorheriges Auswaschen bei 60° und extrahiert mit Essigester. Vom Rückstand des Auszuges (Lanolin + Unverseifbares der Seifenfettsäuren) bestimmt man die Hydroxylzahl und berechnet daraus den Lanolingehalt.

Unverseifbares. Man bestimmt es wie vorstehend angegeben oder erhitzt die eingewogene Probe mit alkoholischer Lauge und verfährt weiter nach S. 584; bei Gegenwart von Paraffin u. dgl. isoliert man das Unverseifbare nach S. 585.

Harzsäuren. Geben die Fettsäuren nach Abtrennung des Unverseifbaren die Harzreaktion, so bestimmt man die Harzsäuren quantitativ, und zwar am einfachsten nach der Methode von Wolff (Wolff und Scholze, Chem.-Ztg. 38, 369, 382, 430; 1914).

2 bis 5 g Fettsäure werden in 10 bis 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 bis 10 ccm einer Mischung von 1 Rtl. Schwefelsäure und 4 Rtl. Methylalkohol 2 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach Zusatz der 5 bis 10fachen Menge 10 proz. Kochsalzlösung wird mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht abgelassen und noch 1 bis 2 mal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Kochsalzlösung mineral säurefrei gewaschen und nach Zusatz von Alkohol mit alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge titriert. Aus der Anzahl Kubikzentimeter Lauge ( $a$ ) und der Einwage ( $b$ ) berechnet sich (unter Annahme einer mittleren Neutralisationszahl der Harzsäuren von 160 und einer Korrektur von 1,5% für unveresterte Fettsäuren) der Harzgehalt nach der Formel:

$$\frac{17,76 \cdot a}{b}$$

Genauere Resultate erhält man durch doppelte Veresterung. Aus der, wie oben angegeben, erhaltenen ätherischen Lösung werden die Harzsäuren und die unverestert gebliebenen Fettsäuren durch Schütteln mit schwach alkalischem Wasser ausgezogen. Seifenlösung und Waschwasser werden auf ein kleines Volumen eingedampft, angesäuert und nach Zufügen der gleichen Menge konz. Kochsalzlösung 2- bis 3 mal mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, der Rückstand nach dem Erkalten in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 ccm einer Mischung von 1 Rtl. Schwefelsäure und 4 Rtl. Alkohol  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zusatz der 7- bis 10fachen Menge 10 proz. Kochsalzlösung äthert man 2- bis 3 mal aus, neutralisiert die Ätherauszüge mit alkoholischer Kalilauge und zieht sie mehrmals mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge aus. Den vereinigten wäßrig-alkoholischen Extrakten werden nach Verjagen des Alkohols, Ansäuern und Kochsalzzusatz die Harzsäuren durch mehrfaches Ausäthern entzogen, die Ätherauszüge werden zweimal mit verdünnter Kochsalzlösung gewaschen, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand gewogen. Der gefundene Harzsäuregehalt wird durch Multiplizieren mit dem Faktor 1,07 (entsprechend dem durchschnittlichen Gehalt der Seifenharze an Unverseifbarem) auf den Harzgehalt umgerechnet. Die Methode gibt bei kleinen Harzmengen meistens weniger genaue Werte.

#### Gesamtalkali.

Man bestimmt das Gesamtalkali am einfachsten durch direktes Titrieren einer Lösung von 5 bis 10 g Seife mit  $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure bei Gegenwart von Methylorange. Sonst verfährt man nach der

Konventionemethode. Die bei der Bestimmung des Gesamtfettes erhaltene wässrige Schicht und die Waschwässer werden ver-

einigt und nach Zusatz von Methylorange mit Normallauge zurücktitriert. (Phenolphthalein ist wegen der wasserlöslichen Fettsäuren nicht anzuwenden.) Aus der Differenz der zur Zerlegung der Seife angewendeten Kubikzentimeter Normalsäure und der zum Zurücktitrieren des Überschusses verbrauchten Kubikzentimeter Normallauge ergibt sich die Menge des Gesamtalkalis. Man rechnet es gewöhnlich bei Kernseifen auf Procente  $\text{Na}_2\text{O}$ , bei Schmierseifen auf  $\text{K}_2\text{O}$  um, ohne die etwa vorhandene geringe Menge des anderen Alkali zu berücksichtigen.  $1 \text{ ccm } \frac{n}{1}\text{-Säure} = 0,03105 \text{ (log} = 0,49206 - 2) \text{ g } \text{Na}_2\text{O} = 0,04715 \text{ (log} = 0,67348 - 2) \text{ g } \text{K}_2\text{O}$ .

Wurde das Gesamtfett im Sapometer bestimmt, so kann man zur Bestimmung des Gesamtalkalis entweder alles Sauerwasser verwenden oder, um das Nachspülen zu ersparen, nur einen aliquoten Teil. In diesem Falle läßt man die Auslaufspitze sich mit Sauerwasser anfüllen, liest den Stand der Wasserschicht ab und läßt sie bis zur Marke 2 ausfließen.

Gebundenes Alkali. Das so bezeichnete, nämlich mit Fettsäure (und Harzsäure, gegebenenfalls auch mit Naphthensäure) verbundene Alkali berechnet man aus der Verseifungszahl der abgeschiedenen Fettsäuren. Die Berechnung aus der Säurezahl ist nicht zu empfehlen, weil bei der direkten Titration der Fettsäuren mit Lauge die beim Klarkochen und Trocknen mancher Fettsäuren entstehenden inneren Ester nicht aufgespalten werden, so daß der Alkaliverbrauch zu gering gefunden wird. Enthält die Seife unverseiftes Neutralfett oder freie Fettsäure, so muß man diese quantitativ bestimmen und die äquivalente Alkalimenge von der aus der Verseifungszahl berechneten abziehen.

Das gebundene Alkali wird meistens als Oxyd,  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{O}$ , berechnet. Praktischer ist die Berechnung als Alkalimetallrest ( $\text{Na} - \text{H}$ ) bzw. ( $\text{K} - \text{H}$ ), weil der Reinseifengehalt sich dann einfach durch Summierung von Fettsäure und Alkalimetallrest ergibt.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } \frac{n}{1}\text{-Lauge} &= 0,02200 \text{ (log} = 0,34242 - 2) \text{ g (Na} - \text{H)} \\ &= 0,03786 \text{ (log} = 0,57818 - 2) \text{ g (K} - \text{H)}. \end{aligned}$$

Freies Alkali. Der Nachweis erfolgt durch Betupfen einer frischen Schnittfläche mit Phenolphthalein (Rötung) oder mit Quecksilberchlorid (gelber Ring), sicherer aber durch Lösen einer erbsengroßen Probe in 10 ccm ausgekochtem neutralen Alkohol und Prüfen der vom ungelösten Alkalicarbonat abfiltrierten Lösung mit Phenolphthalein.

Zur quantitativen Bestimmung größerer Mengen kocht man nach der Konventionmethode 10 g Seife mit 10 ccm abs. Alkohol aus, filtriert die Lösung vom Alkalicarbonat und anderen unlöslichen Stoffen und titriert sie mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure. Die Methode ist aber ungenau. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen eignet sich die von Davidsohn und Bänninger verbesserte Methode Heermann z. B. in der Ausführungsform von Bosshard und Huggenberg (Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 11, 456; 1914): 5 g Seife werden am Steigrohr in 100 ccm 50 proz. neutralen Alkohol gelöst, rasch abgekühlt und unter Umschütteln mit 25 ccm 10 proz. Chlorbariumlösung versetzt. Man setzt 2 bis

5 ccm einer Lösung von 0,1 g  $\alpha$ -Naphtholphthalein in 150 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser zu, wodurch sich die Flüssigkeit bei alkalischer Reaktion grün, bei saurer rot färbt. Die alkalische Lösung wird mit  $n_{/40}$  absolut-alkoholischer Stearinsäurelösung titriert, bis die grünliche Färbung in farblos-rötlich umschlägt; den Umschlagspunkt erkennt man leichter durch Tüpfeln mit einigen Tropfen Indikator auf einer Porzellanplatte. Bei sehr dunklen Seifen setzt man am besten einen Überschuß an Stearinsäure zu und titriert mit alkoholischer Natronlauge zurück. 1 ccm  $n_{/40}$ -Säure = 0,001 403 g KOH = 0,0010 g NaOH.

Kohlensaures Alkali. Die konventionelle sog. Carbonisationsmethode ist ungenau, verlässlich ist das folgende Verfahren (siehe auch Davidsohn und Weber, Seifens.-Ztg. **33**, 770; 1906). 5 g Seife (frei von Silicat und Borat) werden in 150 ccm 50 proz. Alkohol gelöst, rasch völlig abgekühlt und direkt mit  $n_{/10}$ -HCl und Phenolphthalein als Indikator titriert. Der Säureverbrauch zeigt das freie Alkali und die Hälfte des Carbonats an. In einer zweiten Probe titriert man wie oben das freie Alkali. Durch Verdoppelung der Differenz des ersten und des zweiten Ergebnisses erhält man somit den Säureverbrauch des Carbonats.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } n_{/10}\text{-Säure} &= 0,0053 (\log = 0,72\ 428 - 3) \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \\ &= 0,0069 (\log = 0,83\ 951 - 3) \text{ g K}_2\text{CO}_3. \end{aligned}$$

Bei Anwesenheit von Silicat und Borat bestimmt man den Kohlen säuregehalt und berechnet aus demselben das Carbonat.

Bestimmung der einzelnen Alkalien. Man zerlegt 5 g Seife mit Salzsäure und bestimmt im Sauerwasser das Kalium nach der Perchloratmethode (siehe Bd. I, S. 1032 und Davidsohn, Seifenfabr. **35**, 231; 1914). Zur Bestimmung des Natriums rechnet man die gefundene Kalimenge auf Natriumoxyd um und zieht dieses vom titrimetrisch gefundenen, als Natriumoxyd berechneten Gesamtalkali ab. Umrechnungsfaktoren:

$$\frac{\text{NaOH}}{\text{KOH}} = 0,7130 (\log = 0,85\ 309 - 1).$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}} = 0,6582 (\log = 0,81\ 836 - 1).$$

Nötigenfalls kann man die Alkalimetalle auch nach einer indirekten, z. B. der Sulfat-Methode nebeneinander bestimmen.

Ammoniak, das in Textilseifen, Salmiakwaschpulvern od. dgl. enthalten sein kann, bestimmt man wie in Rotölen nach S. 654.

#### Wasser.

Schnellmethode von Fahrion (Zeitschr. f. angen. Chem. **19**, 385; 1906). Man wägt in einem Platintiegel 2 bis 4 g Seife, wägt dazu die mindestens drei- bis fünffache Menge Elain, das durch Erhitzen auf 120° von allen flüchtigen Bestandteilen befreit ist und erhitzt vorsichtig mit kleiner Bunsenflamme, bis das Wasser entwichen und die Seife im Elain klar gelöst ist. Die Seife darf dabei nicht anbrennen. Nach dem Er-

kalten wägt man zurück. Das Verfahren gibt in 15 Minuten ein auf mindestens  $\pm 0,5\%$ , meistens noch viel besser, stimmendes Resultat und erfüllt somit seinen Zweck als Schnellmethode vollkommen. Auf carbonathaltige Seifen, Benzinseifen u. dgl., ist das Verfahren selbstverständlich nicht anwendbar, auch nicht die Konventionsmethode (Trocknen in der Schale bei 60 bis 70°, dann 100 bis 105°); für solche Seifen verwendet man die Xylolmethode. Man wägt soviel Seife ein als etwa 3 ccm Wasser entspricht und setzt zur Verhütung des Schäumens gleichviel Elain zu. (Eine Ausführungsform der volumetrischen Wasserbestimmung, spez. für Seifen, und den Apparat dazu beschrieb Besson, Chem.-Ztg. 41, 346; 1917).

Nebenbestandteile (Beimengungen, Füllstoffe, Zusätze).

Nichtflüchtige Stoffe (alkoholunlösliche Stoffe). Die Gesamtmenge der nichtflüchtigen Beimengungen bleibt bei der Extraktion der Seife mit absolutem Alkohol zwecks Bestimmung des freien Alkalis als unlöslicher Rückstand. Man trocknet bei 100° und wägt. Der Rückstand kann enthalten: 1. wasserunlösliche Mineralstoffe, 2. lösliche Salze, 3. organische Substanzen.

Wasserunlösliche Mineralstoffe. Der in Alkohol unlösliche Gesamtrückstand wird mit heißem Wasser ausgezogen, das Unlösliche erst (zur Vermeidung einer etwaigen Kieselsäureabscheidung) mit schwach alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen; es besteht aus Füllstoffen wie Sand, Bimsstein, Kaolin, Talkum usw., auch Erdfarben können zugegen sein. Man prüft gewöhnlich nur die äußere Beschaffenheit, auch unter dem Mikroskop, nötigenfalls untersucht man nach den Regeln der Mineralanalyse. — Die wasserunlöslichen Bestandteile können auch durch Auslaugen der Asche und Wägen des getrockneten Rückstandes annähernd bestimmt werden.

Asche. Nach der Konventionsmethode werden ca. 5 g Seife in einer Platinschale vorsichtig verkohlt. Die nach mäßigem Erhitzen noch verbliebene Kohle wird auf dem Wasserbade mit heißem Wasser verrührt, durch ein aschenfreies Filter filtriert, das Filter mit dem Kohlenrückstand in die Platinschale zurückgebracht, getrocknet und verascht. Dann wird das Filtrat des wässrigen Aschenauszuges zugegeben, mit ein wenig Ammoncarbonat eingedampft, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. Von der ausgewogenen Menge sollte eigentlich das durch Verbrennen der Fettsäuren entstandene (titrimetrisch bestimmbare) Kohlendioxyd abgezogen werden.

Lösliche Salze. Zur Bestimmung der Gesamtmenge kann man die beim Auslaugen des in Alkohol unlöslichen Rückstandes mit Wasser erhaltenen Filtrate eindampfen, den Rückstand trocknen und wägen, hierauf veraschen und wieder wägen. Gewöhnlich handelt es sich nicht darum die Gesamtmenge, sondern die einzelnen Salze zu bestimmen.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen, damit etwa vorhandene Gelatine nicht aufgelöst werde. Die Anwesenheit von Silicat wird bereits bei der Bestimmung der

Fettsäuren, d. h. bei der Zersetzung der Seife mittels Säure, bemerkt worden sein. Die Kieselsäure kann, wenn keine anderen wasserunlöslichen Substanzen vorhanden sind, an dieser Stelle bestimmt werden, indem man das Filtrat, nachdem man das Gesamtalkali mittels Titration bestimmt hat, mit Salzsäure ansäuert und in der üblichen Weise zur Trockne eindampft. Das Filtrat von der abgeschiedenen Kieselsäure kann dann auf Borsäure untersucht werden.

Falls Borsäure abwesend ist, kann Carbonat und Silicat aus dem bei der Titration gefundenen Alkali und der durch Wägen ermittelten Kieselsäure gefunden werden. Falls auch Borsäure vorhanden ist und die Menge derselben bestimmt werden soll, teilt man die wässrige Lösung am besten in drei Teile. Im ersten Teile bestimmt man die Kohlensäure, im zweiten Teile die Kieselsäure und im dritten das Gesamtalkali durch Titration.

Chloride und Sulfate können in aliquoten Anteilen der sauren Flüssigkeit, die man beim Abscheiden der Fettsäuren erhält, bestimmt werden, wenn zur Zersetzung der Seifen Salpetersäure angewendet wird.

Persalze. Auf solche Zusätze, wie Natriumperborat, seltener Persulfat oder Percarbonat, die gewöhnlich nur in Seifenpulvern, aber nicht in Stückseifen enthalten sind, wird man meistens schon durch die Gasentwicklung beim Auflösen in warmem Wasser aufmerksam. Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs verfährt man (besser als nach der offiziellen, oxydimetrischen Methode) nach Jungkunz (Seifens.-Ztg. 41, 4, 26; 1914). Etwa 2 g Substanz werden in der eben nötigen Menge Wasser gelöst, wobei man zur Vermeidung vorzeitiger Sauerstoffentwicklung hartes Wasser verwendet, die Lösung wird angesäuert, zur Klärung mit ein wenig Kieselguhr geschüttelt und filtriert. Im Filtrat löst man einen Überschuß von Jodkalium auf und titriert nach halbstündigem Stehen das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. 1 ccm = 0,8 mg O = 7,704 mg  $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  = 3,900 mg  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Organische Nebenbestandteile. Mit Ausnahme des Glycerins, der Riechstoffe und Desinfektionsmittel finden sich alle organischen Nebenbestandteile im alkoholunlöslichen Rückstand.

Glycerin. Kernseifen enthalten gewöhnlich höchstens Spuren von Glycerin, dagegen aus Neutralfett gesottene Schmierseifen, Kokosseifen und insbesondere feinere Transparentseifen mehrere Prozente. Zur quantitativen Bestimmung wägt man etwa 20 g ein, scheidet die Fettsäuren mit Mineralsäure oder der eben nötigen Menge reinem Eisessig ab, bringt die wässrige Lösung in einen 250-ccm-Meßkolben, fällt mit Bleiessig usw. nach S. 582 und verfährt weiter nach der Bichromatmethode.

Enthält die Seife neben Glycerin auch Zucker oder Dextrin, so muß dieser selbstverständlich vorher abgetrennt werden. Nach Donath und Mayrhofer (Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 383; 1881) wird nach Abscheidung der Fettsäuren die saure Lösung mit soviel Kalk versetzt, daß aller Zucker als Saccharat gebunden ist, dann vermischt man mit der gleichen Menge Sand, dampft zum Syrup ein, pulvert den erkalteten Rückstand und extrahiert aus demselben das Glycerin mit halbverdün-

tem Alkohol. Im Rückstande des Auszuges wird das Glycerin nach der Acetinmethode bestimmt.

**Rohrzucker.** Zum qualitativen Nachweis prüft man den wässerigen Auszug der alkoholunlöslichen Stoffe oder auch das Sauerwasser von der Fettsäurenabscheidung nach viertelstündigem Kochen mit überschüssiger Salzsäure mittels Fehlingscher Lösung. Quantitativ werden kleine Mengen nach dem Invertieren mit Fehlingscher Lösung gravimetrisch bestimmt, größere Mengen (Transparentseifen können bis 30% enthalten) polarimetrisch. Die Fettsäuren werden durch Fällen der Seifenlösung mit 10 proz. Chlorbariumlösung entfernt, das Filtrat wird auf reduzierenden Zucker geprüft, polarisiert, mit 5 ccm Salzsäure 1,125 invertiert und hierauf nochmals polarisiert. Ist nur Rohrzucker vorhanden, so stimmt die vor der Invertierung beobachtete Rechtsdrehung mit der nachher beobachteten Linksdrehung im Verhältnis 100 Rechts : 31,7 Links überein (wobei die größere Verdünnung der invertierten Lösung zu berücksichtigen ist). Ist die relative Linksdrehung wesentlich geringer, so sind außer Rohrzucker noch andere Zuckerarten, z. B. Stärkezucker, zugegen.

**Dextrin.** Der alkoholunlösliche Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung in einem gewogenen Becherglas mit Alkohol vorsichtig gefällt. Man rührt kräftig um, damit sich das Dextrin an die Gefäßwand anlegt, wäscht mit Alkohol aus, trocknet bei 100° und wägt. Nachdem bei der Fällung auch organische Salze mit ausgeschieden werden können, verascht man und zieht gegebenenfalls das Gewicht der Asche ab. — Das Dextrin kann auch durch Kochen der angesäuerten Lösung hydrolysiert und als Traubenzucker bestimmt werden.

**Stärke.** Die wässrige Lösung oder Quellung des alkoholunlöslichen Rückstandes färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Jodjodkaliumlösung blau. Die Stärke ist im alkoholunlöslichen Rückstand auch unter dem Mikroskop zu erkennen. Quantitativ bestimmt man sie, wenn die Schmierseife sonst nur wasserlösliche Salze als Füllstoffe enthält, bloß indirekt aus der Differenz von alkoholunlöslichem Rückstand und wasserlöslichen Salzen, im anderen Falle genauer nach der Konventionsmethode, die auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoholischer Lauge beruht.

**Eiweiß** (Eiweißstoffe wie Casein, Eigelb u. a. m. können pilierten Seifen zugesetzt sein). Man prüft darauf qualitativ durch die Biuretprobe (eine frische Schnittfläche zeigt nach Betupfen mit Kupfersulfatlösung, dann mit Kalilauge, hierauf Abspülen mit Wasser, eine violette Färbung) und bestimmt es quantitativ nach Kjeldahl. Eigelb läßt sich bei Abwesenheit von Phosphaten aus dem Phosphorsäuregehalt der Asche berechnen; Eidotter soll 1,28%  $P_2O_5$  enthalten.

**Mineralöl.** Die Lösung von 100 g Seife wird mit Schwefelsäure zersetzt, dann wird mit Wasserdampf abgetrieben, im Destillat das Wasser abgetrennt und der Rest gemessen. Schwerflüchtige Mineralöle werden mit den übrigen unverseifbaren Bestandteilen bestimmt.

**Alkohol** (in Transparentseifen und flüssigen Seifen). Man mischt 50 bis 60 g Seife mit Bimsstein und destilliert erst bei 110 dann bei 120°

ab oder man destilliert nach Abscheidung der Fettsäuren mit Phosphorsäure das Sauerwasser; qualitativer Nachweis im Destillat erfolgt durch die Jodoformprobe, quantitative Bestimmung bei Abwesenheit anderer wasserlöslicher flüchtiger Stoffe durch Bestimmung der Dichte des auf ein bestimmtes Volumen gefüllten Destillats mit dem Pyknometer.

Riechstoffe (ätherische Öle und Präparate). Zur quantitativen Bestimmung verfährt man nach der Konventionsmethode wie bei der Bestimmung von Mineralölen. Sorgfältiger ist das Verfahren nach Mann (Arch. f. Pharm. 240, 149, 161; 1902). 20 g Seife werden in 150 ccm Wasser und 20 g 90 proz. Alkohol gelöst, die Lösung wird nur bis zur schwachen Opalisierung angesäuert, mit Kochsalz übersättigt, 1,5 g Tannin zugesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird wieder ausgesalzen und mit 50 ccm niedrigst siedendem Benzin (sog. Rhigolen, S.-P. 20 bis 25°) ausgeschüttelt und das Volumen des Auszuges auf 50 ccm ergänzt; 25 ccm (entspr. 10 g Seife) werden eindunsten gelassen und der Rückstand gewogen. Das Rückstandsgewicht multipliziert mit 10 gibt den Prozentgehalt der Seife an flüchtigen Riechstoffen.

Im Destillationsrückstand verbleiben die harzigen Stoffe (Benzoe, Styrax, Tolubalsam usw.), die Rückstände der tierischen Riechstoffe Ambra, Moschus, Zibeth, ferner die der Iriswurzel u. dgl. und die mit Wasserdampf nichtflüchtigen, synthetischen Verbindungen, wie z. B. Cumarin, Vanillin, Nerolin, künstlicher Moschus. Man extrahiert, nötigenfalls nach Ausfällen der Seife, mit Äther oder anderen brauchbaren Lösungsmitteln.

Die Differenzierung der Riechstoffe erfolgt fast ausschließlich durch empirische Verfahren, die auf der verschieden großen Flüchtigkeit der Riechstoffe beruhen. Nach der Verflüchtigungsmethode läßt man die fein geschabte Seife auf dem Wasserbad schmelzen und stellt die während des Schmelzens auftretenden Gerüche fest, oder man nimmt die wie oben abgetrennten Riechstoffe mit wenig Alkohol auf und läßt Proben der Lösung auf Papierstreifen oder auf einem Uhrglas über einem mit siedendem Wasser gefüllten Kolben verdampfen. Bei dieser Prüfung stört der Alkoholdampf durch rasche Ermüdung der Geruchsnerven. Diesen Fehler vermeidet die Dispersionsmethode: die zur Staubfeinheit zerriebene, vollkommen trockene Seife (oder der Riechstoffauszug) wird mit Magnesiumcarbonat oder Talkum gemischt, die Mischung durch ein Emailsieb getrieben und nach halbstündigem Stehenlassen geprüft.

Desinfektionsmittel. Formaldehyd. Man fällt die Seife mit Bariumchlorid, säuert das Filtrat mit Phosphorsäure an, destilliert einen Teil und prüft das Destillat mit fuchsinschwefliger Säure; tritt Rötung auf, so kontrolliert man durch Eindampfen des Filtratrestes mit überschüssigem Ammoniak und Identifizieren des Hexamethylen-tetramins.

Phenol und Kresole erkennt man am Geruch und an der Violett- bzw. Blaufärbung der (am besten schwach salzsauren) Lösung mit Eisenchlorid.

Bestimmung der Gesamtphenole (Carbolsäure). Die heiße Lösung von etwa 100 g Seife wird mit Natronlauge und Kochsalz ausgesalzen, die Seife abfiltriert und mit Salzlösung gewaschen, die Filtrate werden eingeengt, nochmals ausgesalzen und filtriert. Die konz. Lösung der Phenole übersättigt man in einem Meßzylinder mit Kochsalz, säuert mit Schwefelsäure an, liest das Volumen der abgeschiedenen Phenole ab und rechnet 1 ccm = 1 g. Die Methode gibt nur Näherungswerte.

Bestimmung des Phenols. Aus der Lösung von 5 bis 10 g Substanz in 100 bzw. 200 ccm Wasser fällt man erst die Seife mit Chlorcalcium oder Magnesiumsulfat, dann aus dem Filtrat das Phenol mit Brom. Das Tribromphenol wird abfiltriert, etwas gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Umrechnungsfaktor:  $\frac{C_6H_5OH}{C_6H_2Br_3OH} = 0,2840$ .

Kresole werden im officinellen Liquor Cresoli saponatus nach der Vorschrift des D. Arzneibuches, modifiziert von Herzog und Kleinmichel (Apoth.-Ztg. 29, 402; 1914), folgendermaßen bestimmt: 50 g Substanz verdünnt man mit 150 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, destilliert mit Wasserdampf, versetzt das Destillat mit 50 g Kochsalz, äthert mit 80 g Äther aus, spült mit 20 g nach, destilliert den Äther ab und trocknet den Rückstand im aufrechtstehenden Kolben wenigstens 1 Stunde und zwar im Vakuum; der Rückstand soll 23,5 g wiegen.

In derselben Weise können auch Gemische von Phenol und Kresolen sowie ihre Substitutionsprodukte bestimmt werden.

Resorcin, Naphthole u. dgl. werden aus der sorgfältig getrockneten und hierauf mit Sand vermischten Seife durch Extraktion mit Äther abgeschieden. Dabei geht das Neutralfett, das Seifen mit solchen Zusätzen gewöhnlich enthalten, mit in den Äther. Man schüttelt die Zusatzstoffe mit verdünntem Alkali aus; Resorcin läßt sich auch auf Grund seiner Unlöslichkeit in Chloroform abtrennen. Teer wird ebenso aus dem Gemisch von trockener Seife und Sand mit Benzol extrahiert und vom „Überfett“ getrennt.

Auf andere Zusatzstoffe, die in medizinischen Seifen enthalten sein können, prüft man entweder, wie z. B. auf Schwefel, im Wasser unlöslichen Rückstand oder man stellt die betreffenden Reaktionen auf das gesuchte Element oder die Verbindung (bzw. auf eine charakteristische Atomgruppe) mit der wässerigen oder alkoholischen Seifenlösung an, oder man prüft die nach Ausfällen der Seife mittels Calcium- oder Bariumchlorid erhaltene Lösung.

### Prüfung des Gebrauchswertes.

Der Gebrauchswert eines Waschmittels wird von der Waschkraft, der Ausgiebigkeit und von der Unschädlichkeit gegenüber den zu reinigenden Gegenständen bestimmt. Exakte Methoden zur Vergleichung der Gebrauchswerte verschiedener Seifensorten gibt es nicht, es lassen sich aber immerhin, abgesehen von der chemischen Analyse der Seife, Daten zur Beurteilung des Gebrauchswertes zahlenmäßig feststellen.

Bestimmung der Schaumfähigkeit. Die Schaumbildung bei der Verwendung der Seife ist von zwei Faktoren abhängig. Einerseits und hauptsächlich von der eigentlichen Schaumfähigkeit in reinem bzw. enthärtetem Wasser, andererseits von der sog. „wasserweichmachenden Kraft“. Diese ist z. B. bei Kokosseifen gering, während die eigentliche Schaumfähigkeit besonders groß ist, so daß die Lösungen zwar sehr gut schäumen, aber relativ viel Seife zur Enthärtung des Wassers verbraucht wird.

Als Maß für die Schaumfähigkeit einer Seife beim Waschen mit hartem Wasser ist der „Schaumgrad“ (Richardson und Jaffe, siehe Seifens.-Ztg. 30, 39; 1903) geeignet, weil bei der Bestimmung desselben die Enthärtung berücksichtigt wird. Die Methode beruht nämlich auf dem Prinzip der Clark'schen Wasserhärtebestimmung. Als Meßflüssigkeit dient Clark'sche Härtelösung von zehnfacher Stärke: 2,287 g  $\text{CaCO}_3$  werden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, gekocht, mit Ammoniak neutralisiert und zum Liter gefüllt. 10 ccm dieser Lösung, verdünnt mit 90 ccm Wasser, werden in einer 300-ccm-Flasche nach und nach mit 1proz. Seifenlösung versetzt, bis nach kräftigem Schütteln der Schaum 5 Minuten stehen bleibt. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Seifenlösung ist der Schaumgrad. Statt wässriger Seifenlösung kann auch eine alkoholisch-wässrige Lösung angewendet werden, statt der Chlorcalciumlösung das natürliche harte Wasser, das zum Waschen mit der zu prüfenden Seife verwendet werden soll. Reine Kernseifen aus Talg und aus Elain geben die höchsten, Harz-, Wollfett- und Leinölseifen die niedrigsten Schaumgrade.

Als Maß für die Schaumfähigkeit der Seife in reinem Wasser dient die Schaumzahl (Stiepel, Seifensiederztg. 41, 347; 1914). Die Schaumzahl gibt an, wieviel Prozente der Seifenlösung von bestimmter Konzentration unter bestimmten Bedingungen in Schaum übergehen. Der Apparat ist ein langhalsiger 2 l fassender Kolben mit eingeschlifften platten Stopfen. Der Kolbenhals ist in  $\frac{1}{5}$  ccm geteilt (Zählung vom Stopfen) und hat ein wenig unterhalb des Schliffes einen etwa 50 ccm fassenden Kropf. Von der zu prüfenden Seife bereitet man eine 0,6proz. Fettsäure (entsprechend etwa 1% Kernseife) enthaltende Lösung in ausgekochtem, destilliertem Wasser, die zur Prüfung in der Wärme auf 50 bis 55°, sonst auf 17° bis 18° gehalten wird. Man gießt 100 ccm Lösung unter möglichster Vermeidung von Schaumbildung in den Kolben, verschließt ihn, stellt ihn auf den Stopfen und liest nach 1 bis 2 Minuten ab. Nun wird  $\frac{1}{2}$  Minute lang geschüttelt, gewisse Zeit — bis z. B. 3 Minuten — absitzen gelassen und dann wieder abgelesen. Die Differenz beider Ablesungen ergibt die Schaumzahl.

Über die Bestimmung der „Schaumkraft“ siehe Leimdörfer (Kolloidchem. Beihefte 2, 395; 1911). Zur Ausführung von Waschversuchen im kleinen Maßstab wurde von Schiewe und Stiepel (Seifenfabr. 36, 737, 754; 1916) ein „Waschtestapparat“ vorgeschlagen.

Für die Ausgiebigkeit oder „Sparsamkeit“ fester, im ungelösten Zustand verwendeter Seifen ist die Auflösungsgeschwindigkeit und die Härte wesentlich. Für die Bestimmung der ersteren kann man sich der Versuchsanordnung von Shukoff und Schestakoff (Seifens.-Ztg. 38,

982; 1911), für die Härtebestimmung der Vorrichtungen von Merklen „Die Kernseifen“, Halle 1907, 65) oder Leimdörfer (a. a. O.) bedienen.

Zur praktischen Prüfung von Walkseifen dient die Spinnprobe von Morawski und Demski (Dingler's Polyt. Journ. 257, 530). Man löst 10 g Seife im Wasserbade in 100 ccm Wasser, stellt in kaltes Wasser ein, rührt mit dem Thermometer um und beobachtet bei welcher Temperatur die Lösung zu spinnen beginnt, d. h. zähflüssig und fadenziehend wird. Der Wassergehalt der Seife spielt dabei keine Rolle, dagegen ist die Spinntemperatur in hohem Maße vom Schmelzpunkt der Fettsäuren abhängig. Bei Talgkernseifen liegt sie ungefähr in der Höhe des Schmelzpunktes der Fettsäuren, bei Seifen aus niedriger schmelzenden Fettsäuren sinkt aber die Spinntemperatur wesentlich unter den Fettsäureschmelzpunkt. Von Seifen für die Seidenfärberei bestimmt man auch nach Melsbach (Färberztg. 1917, 161) den Trübungsunkt.

### Metallseifen.

Unter Metallseifen versteht man die technisch verwendeten Salze der Fettsäuren, der Harzsäuren oder der Gemische beider, mit Ausnahme der Alkalisalze. Zu dieser Klasse von Seifen gehören außer den Sikkativen (siehe S. 636) die Bleipflaster (hauptsächlich Bleioleat), Aluminiumoleat, das zum Verdicken von Schmierölen verwendet wird, Kalkseifen, die zur Herstellung von Starrschmieren dienen, Magnesiumoleat, das in der „chemischen Wäsche“ von Seidenstoffen zur Verhütung elektrischer Funken dem Benzin zugesetzt wird und endlich die Zink-, Eisen-, Chrom- und Kupferseifen, die als Rostschutzmittel bei den Anstrichfarben Verwendung finden.

Zur analytischen Untersuchung werden die Metallseifen mit einer geeigneten Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) zersetzt, wodurch man die Fettsäuren (und Harzsäuren) als eine ölige Schicht oder, falls man die Salze unter Äther zersetzt (was in vielen Fällen das geeignetste Verfahren ist), in ätherischer Lösung erhält. Das Metall geht in die saure Lösung über; die abgeschiedenen Fettsäuren und Harzsäuren werden, wie bereits oben beschrieben, untersucht.

## O. Glycerin.

Die im Handel erhältlichen Glycerine teilt man ein in 1. Rohglycerine, 2. gereinigte (raffinierte und destillierte) Glycerine; die Rohglycerine werden nach der Herkunft klassifiziert, die gereinigten Glycerine nach dem Herstellungsverfahren und nach der Verwendung (wie Dynamitglycerin, pharmazeutisches Glycerin usw.).

### I. Rohglycerine.

#### a) Saponifikationsglycerin.

Dieses Glycerin wird bei der Spaltung der Fette im Autoklaven erhalten und auf 28° Bé konzentriert. Die Farbe kann hellgelb bis dunkelbraun, der Geschmack soll rein süß sein, das spez. Gewicht 1,24, der Gly-

ceringehalt wenigstens 85%, der Aschengehalt höchstens 0,5%. Mit Bleiessig darf es nur einen geringen leichten Niederschlag, mit verdünnter Salzsäure keine Trübung geben. Zur Bewertung bestimmt man den Wassergehalt, den Aschengehalt, die organischen Verunreinigungen und das Reinglycerin.

Wasser. Von 28 proz. Glycerin werden 4 bis 5 g, von konzentrierteren Sorten entsprechend mehr, in einem Wägegglas abgewogen. Man bedeckt mit einer gutschließenden Kappe von Filtrierpapier (ein Blättchen feuchtes Papier wird straff gezogen) und erhitzt im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht auf 105°. Dabei geht kein Glycerin verloren. — Nach Vorschrift des Internat. Komitees läßt man 1 bis 1,5 g Glycerin im Wägegläschen von 2 bis 3 g reinstem voluminösen Asbest aufsaugen und läßt über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator unter 1 bis 2 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz (d. i. bei 15° etwa 48 Stunden) stehen.

Gesamtrückstand. Ein genügend genaues Verfahren besteht darin, daß man einige Gramme Substanz in einer Platinschale im Lothar Meyerschen Muffelofen langsam auf 160° erhitzt, wobei man zeitweise einige Tropfen Wasser zusetzt, um das Verflüchtigen des Glycerins zu erleichtern und die Bildung von Polyglycerinen zu verhindern. Nach Gewichtskonstanz läßt man erkalten und wägt. — Bestimmung nach Vorschrift des Internat. Komitees: Ungefähr 10 g Rohglycerin (von unreinen Sorten weniger, damit der Rückstand nicht über 40 mg wiegt) werden in einem 100-ccm-Kölbchen mit etwas Wasser verdünnt, mit Soda bzw. mit Normalsalzsäure schwach alkalisch gemacht, auf 100 ccm gefüllt und 10 ccm in eine gewogene Petrischale von 6 cm Durchmesser und 12 mm Tiefe pipettiert. (Die Alkalinität darf höchstens 0,2% Na<sub>2</sub>O betragen. Ist das Glycerin sauer, so gehen natürlich organische Säuren verloren, ist es stärker alkalisch als oben angegeben, so können sich Polyglycerine bilden, die im Rückstand bleiben.) Man verdampft den größten Teil des Wassers auf dem Wasserbad, stellt dann in einen Trockenschrank (Abmessungen 30 × 30 × 30 cm, 2 mm starke eiserne Bodenplatte, in halber Höhe ein mit Asbest belegter Zwischenboden), verdampft die Hauptmenge, indem man die Türe halb offen läßt, bei 130 bis 140°, den Rest fast vollständig bei 160°. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in 0,5 bis 1 ccm Wasser gelöst, die Lösung erst auf dem Wasserbad oder auf dem Trockenschrank, dann in demselben genau 1 Stunde bei 160° eingedampft und dieses Verfahren wiederholt. Nach dem Erkalten über Schwefelsäure wägt man und wiederholt das Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, Wiedereindampfen und Trocknen so lange, bis die Gewichtsabnahme in der Stunde 1 bis 1,5 mg beträgt. — Bei sauren Glycerinen muß das Gewicht des zur Neutralisation verwendeten Alkalimetalls abgezogen werden, d. i. 0,022 g für 1 ccm n-Soda. Ebenso wird die Gewichtszunahme bei Umwandlung von NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in NaCl berechnet und abgezogen. Das korrigierte Gewicht des Gesamtrückstandes von 1 g Glycerin multipliziert mit 100 ergibt den Prozentgehalt.

Asche. Vorschrift des Internat. Komitees, im wesentlichen übereinstimmend mit der für Unterlaugenglycerine vorgeschriebenen

„Einheitsmethode“: 2 bis 5 g Glycerin werden in einer Platinschale auf der Asbestplatte vorsichtig abgeraucht. Während das Glycerin verdampft, soll die Flamme die Platte nicht berühren, erst dann wird stärker erhitzt. Der kohlige Rückstand wird fein zerrieben, mit wenig heißem Wasser ausgezogen, filtriert und gewaschen. Man verascht Filter und Kohle in der Platinschale, gibt das Filtrat und das Waschwasser dazu, dampft auf dem Wasserbad ein und trocknet. Hierauf wird schwach, zur Vermeidung von Kochsalzverlusten nicht über 400°, geglüht.

Die Differenz von Gesamtrückstand und Asche ergibt die organischen Beimengungen.

Glyceringehalt. Die Bestimmung wird meistens nach der Bichromatmethode vorgenommen (s. Abschnitt „Fette und Wachse“, S. 582). Zur Entfernung der oxydierbaren Beimengungen wird die Einwage von etwa 2 g ein wenig verdünnt, nötigenfalls mit verdünnter Schwefelsäure bzw. Kalilauge neutralisiert, mit 2 ccm 10 proz. Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Rückfluß gekocht und in einen 250-ccm-Meßkolben gespült bzw. einfiltriert und nachgewaschen. Sehr unreine Proben, wie die von Salzlaugenglycerinen (siehe unten), die viel Fällungsmittel verbrauchen, führt man in einen 500-ccm-Kolben über und mißt später statt 25 ccm zur Analyse 50 ccm ab. Man behandelt nun, wie S. 582 angegeben, nacheinander mit Silbercarbonat und basischem Bleiacetat, füllt zur Marke auf und oxydiert 25 ccm Lösung.

Bei Abschlüssen wird häufig die Bestimmung nach der Acetinmethode von Benedikt und Cantor (Monatsh. 9, 521; 1889) vorgeschrieben, wobei die vom Internat. Komitee genau festgelegte Ausführungsform zu benützen ist. Das Verfahren beruht darauf, daß das Glycerin acetyliert und die zur Verseifung des entstandenen Triacetins nötige Alkalimenge quantitativ bestimmt wird. Die erforderlichen Reagenzien sind: a) reinstes Essigsäureanhydrid; es darf höchstens Spuren von freier Essigsäure enthalten, darf sich beim einstündigen Kochen mit Natriumacetat nur wenig verfärben und soll beim blinden Acetylierungsversuch höchstens 0,1 bis 0,2 ccm Normallauge verbrauchen; b) reines Natriumacetat; käufliches Salz wird in Platin- oder Nickelschale unter Vermeidung von Verkohlungen geschmolzen, schnell gepulvert und im Exsiccator aufbewahrt; c) carbonatfreie, ungefähr normale Natronlauge zur Neutralisierung; d) carbonatfreie Normallauge zur Verseifung; e) Normalsäure und f) halbprozentige, neutrale alkoholische Phenolphthaleinlösung.

Blinder Versuch. Man kocht die gleichen Mengen Acetanhydrid und Natriumacetat wie bei der Analyse, neutralisiert hierauf ebenso vorsichtig wie bei dieser, setzt etwa 5 ccm Normallauge d) zu (welche Menge ungefähr dem Alkaliüberschuß beim Hauptversuch entspricht) und titriert nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen mit der Normalsäure zurück.

Analyse. 1,25 bis 1,5 g Rohglycerin (das nicht mehr als 50% Wasser enthalten darf) werden möglichst rasch und genau in einem ca. 120 ccm fassenden Rundkolben abgewogen. Man setzt 3 g Natriumacetat, dann 7,5 ccm Acetanhydrid zu und verbindet das Kölbchen mit dem Rückflußkühler. Kühler und Kölbchen sollten durch Glasschliffe verbunden

sein; verwendet man Gummistopfen, so müssen sie vorher mit heißen Acetanhydriddämpfen gereinigt bzw. erprobt sein — faktishaltiger Gummi verursacht enorme Fehler. Man erhitzt eine Stunde lang zum gelinden Sieden, wobei die Salze nicht an der Kolbenwand eintrocknen dürfen. Nach dem Abkühlen läßt man durch den Kühler 50 ccm ausgekochtes Wasser von etwa 80° vorsichtig zufließen und bringt den Kolbeninhalt unter einigem Drehen des Gefäßes und Erwärmen — aber nicht über 80° — zur Auflösung. Nach dem Erkalten wird die Innenwand des Kühlrohres mit Wasser in den Kolben abgespült, jetzt erst der Kühler abgenommen und sein Schliff oder Stopfen ebenfalls in den Kolben abgespült. Nunmehr filtriert man durch ein mit Säure extrahiertes Filter in einen weithalsigen Jenenser Kolben von etwa 1 l, wäscht mit ausgekochtem kaltem Wasser gründlich nach, versetzt mit 2 ccm Phenolphthaleinlösung f) und neutralisiert mit der Lauge c) oder d) bis zur schwach rötlich-gelblichen Färbung. Der Laugenzusatz muß selbstverständlich sehr vorsichtig, zuletzt Tropfen für Tropfen vorgenommen werden. Hierauf läßt man 50 ccm (oder einen noch größeren Überschuß) Normallauge d) einlaufen, setzt ein Kühlrohr auf und hält die Lösung 15 Minuten in schwachem Sieden, läßt dann möglichst schnell abkühlen und titriert mit Normalsäure e) bis zum Farbumschlag nach rötlich-gelblich.

Von den verbrauchten Kubikzentimetern Normallauge ist der Verbrauch für den blinden Versuch abzuziehen und die Korrektur für die Volumenänderung der Lösungen mit der Temperatur anzubringen. (Ausdehnungskoeffizient der Normallösungen für 1 ccm und 1° = 0,00033.)

$$\text{Berechnung: } 1 \text{ ccm Normallauge} = \frac{0,09206}{3} = 0,03069 \text{ g Glycerin;}$$

$$a \text{ g Substanz verbrauchten } b \text{ ccm Normallauge (korrig.) Glyceringehalt} \\ = \frac{3,069 (\log = 0,48700) \times b}{a} \% . \quad \text{Der durch die nichtflüchtigen Ver-}$$

unreinigungen bedingte Fehler kann in folgender Weise festgestellt und korrigiert werden: man löst den beim Erhitzen des Glycerins auf 160° verbleibenden Gesamtrückstand in 1 bis 2 ccm Wasser, spült in einen Acetylierungskolben, läßt das Wasser verdunsten, acetyliert wie beim Hauptversuch und berechnet das Resultat als Glycerin; die so erhaltene Glycerinmenge, auf den Gesamtrückstand der Einwage beim Hauptversuche umgerechnet, wird vom Resultate des Hauptversuches abgezogen. Der Fehler, den etwaige bis 160° flüchtige Beimengungen verursachen, läßt sich dagegen nicht korrigieren, ebensowenig der durch teilweise Hydrolyse des Acetins bedingte Fehler. Die Methode hat dafür den Vorzug, daß die Polyglycerine nicht oder nur zum Teil, entsprechend ihrem Hydroxylgehalt, als Glycerin mitbestimmt werden, was beim Bichromatverfahren nicht der Fall ist.

#### b) Destillations-Rohglycerin.

Es wird aus dem Sauerwasser von der Spaltung der Fette mit Schwefelsäure erhalten und gewöhnlich auf 28° Bé eingedampft. Die Farbe ist

meistens gelb, mitunter braun, der Geschmack scharf, zusammenziehend, der Geruch beim Verreiben auf der Handfläche unangenehm. Das spez. Gewicht sei 1,24, der Glycingehalt ist gewöhnlich 84 bis 86%, der Aschengehalt zwischen 2 bis 3,5 aber auch bis 5%, die organischen Beimengungen bis über 2%. Basisches Bleiacetat gibt eine voluminöse Fällung, Salzsäure eine starke Trübung von abgeschiedenen Fettsäuren. Die Analyse wird wie unter a) angegeben ausgeführt.

Eine Abart der durch Säurespaltung erhaltenen Rohglycerine ist das Glycerin von der Fettspaltung mit *Twitchells* Reaktiv, das aber in der Qualität den Saponifikationsglycerinen gleichsteht. Ebenso ist das bei der fermentativen Fettspaltung erhaltene Rohglycerin diesen Sorten gleichzustellen.

#### c) Unterlaugen-Rohglycerin.

(Salzlaugen-Glycerin.)

Dieses Rohglycerin wird aus den Unterlaugen der Seifen erhalten und bis 35° Bé konzentriert. Die Farbe ist bei guten Sorten gelb bis braunrot, der Geschmack süß und salzig zugleich, bei schlechten Sorten aber leimig, auch widerwärtig lauchartig. Das spez. Gewicht soll nicht unter 1,3 liegen, der Gehalt an Reinglycerin 78 bis 82% betragen, der Aschengehalt nicht über 10,5% und der an organischen Beimengungen nicht über 3%. Wertbestimmung wie bei a).

Das durch Kalkverseifung erhaltene „Krebitz-Glycerin“ zeigt meistens hellgelbe Farbe, eigenartigen seifigen Geschmack und geringeren Aschengehalt, gewöhnlich nicht über 1,5%.

#### d) Gärungs-Rohglycerin.

Die aus den Schlempen erhaltenen Rohglycerine sind je nach der Betriebsführung in der Qualität sehr verschieden; schlechte Sorten sind dunkel gefärbt, trübe, zeigen bis gegen 50° Bé und fast 20% Asche. Das Schlempenglycerin enthält meistens viel Natriumsulfat, Chlorid, Lactat, Acetat und andere Salze von Nebenprodukten der Gärung.

Man bestimmt den Gesamtrückstand, den Aschengehalt und prüft besonders auf Natriumsulfid und -sulfit, die nicht zugegen sein dürfen. Wegen der Art und Menge der Beimengungen, die sich durch die Vorreinigung nicht vollständig entfernen lassen, läßt sich der Gehalt an Reinglycerin weder nach der Bichromat- noch nach der Acetinmethode zuverlässig bestimmen, selbst die sonst sehr verlässliche Jodidmethode von Zeisel und Fanto<sup>1)</sup> soll infolge des oft nicht unbeträchtlichen Gehaltes an Trimethylenglykol manchmal versagen. Man bestimmt daher den Glycingehalt bzw. die bei der technischen Aufarbeitung zu erwartende Ausbeute durch eine Probedestillation. Die folgende Ausführungsform hat sich als zweckmäßig erwiesen.

Die Apparatur, in Fig. 6 wiedergegeben, ist zusammengestellt aus dem Dampfentwickler *D*, dem Überhitzer- und Einleitungsrohr *U*, einem Claisen-Kolben *C* von 1 l Inhalt, einem Viertelliter-Rundkolben *V* als

<sup>1)</sup> Diese Methode wird am schnellsten und billigsten in der Ausführungsform von Neumann als sogen. Halbmikrojodidverfahren angewendet (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, I. 234; 1917).

Vorlage, 2 Kühlern, einer Saugflasche, Manometer und Saugpumpe. Der Dampfkessel ist mit einem Lüftungshahn  $h_1$  versehen; der mittlere Tubus trägt das Steigrohr, in den seitlichen Tubus ist ein Gewinde geschnitten, in welches das Ableitungsrohr  $a$  unter Dichtung mit einem Bleiring eingeschraubt ist. Das Ableitungsrohr ist durch den Hahn  $h_2$  mit dem aus einem Stück bestehenden kupfernen Überhitzer- und Einleitungsrohr verbunden. Dieses hat hinter der Spirale eine zylinderförmige, einen

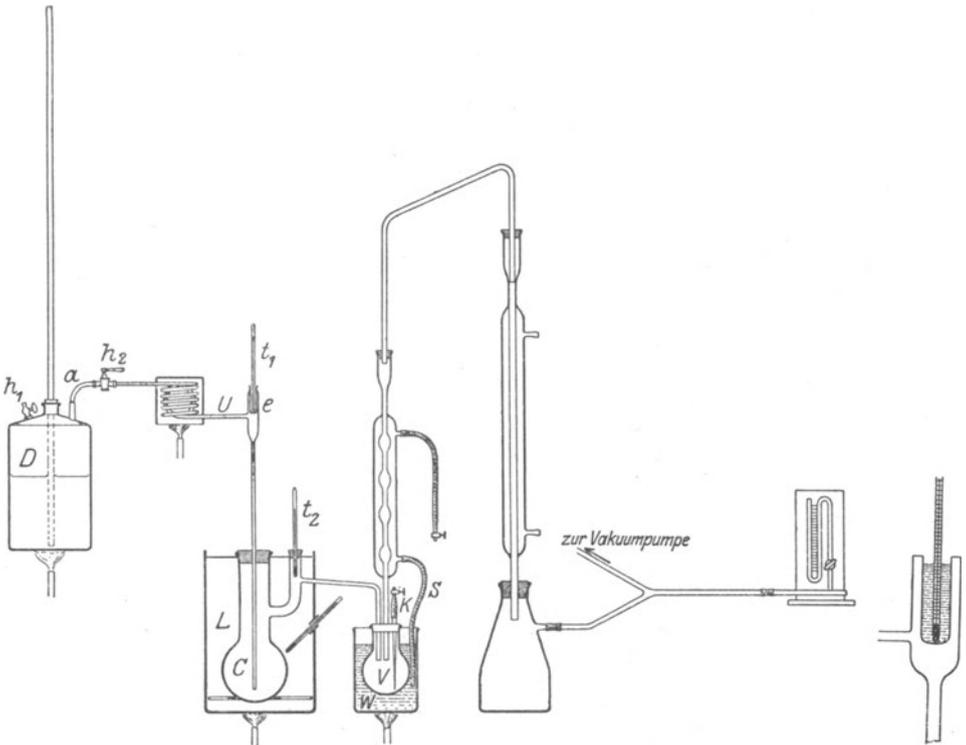


Fig. 6. Probedestillation von Rohglycerin.

Fig. 7.

Dampfmantel bildende Erweiterung  $e$  (vergrößert in Fig. 7) zur Aufnahme des Thermometers  $t_1$ , die zur besseren Wärmeübertragung mit Öl gefüllt wird. Das Einleitungsrohr wird durch einen mit Collodium oder Gips gedichteten Korkstopfen bis etwa 4 cm vom Boden des Claisen-Koibens geführt. In den engen Hals des Claisen-Koibens ist das Thermometer  $t_2$  eingesetzt. Das Ableitungsrohr des Kolbens ist abgebogen und direkt in die Vorlage eingeführt.

In die Vorlage ist ferner das untere Ende des Kugelkühlers und eine Lüftungscapillare  $K$  eingeführt. Der Destillierkolben sitzt auf einem Ring in einem Luftbad  $L$  (würfelförmiger Kasten, Kanten aus Eisenband, Wände und durchlochter Deckel aus Asbestpappe, hölzerner Handgriff), die Vorlage in einem Wasserbad  $W$  (Becherglas), in welches der

am unteren Tubus des Kühlmantels angesetzte Schlauch  $s$  eintaucht. Der Schlauch am oberen Tubus ist mit einem Quetschhahn versehen. Die übrigen Verbindungen ergeben sich aus der Figur.

Die Vorlage (evtl. auch der Destillierkolben) wird auf Hundertstelgramme genau gewogen und der Destillierkolben mit einer etwa 10 bis 12 g Glycerin enthaltenden Substanzmenge beschickt. Nach dem Verbinden und Abdichten der einzelnen Teile des Apparates evakuiert man auf etwa 20 bis 40 mm Druck. Der Dampfahh  $h_2$  und die Capillare  $K$  bleiben zunächst geschlossen. Man heizt das Luftbad auf ungefähr 150 bis 170°, das Wasserbad auf 50 bis 60° und zieht das warme Wasser in den Kugelkühler ein; die Temperatur im Kugelkühler wird während der Destillation immer auf 50 bis 60° gehalten, indem man zeitweilig Wasser abfließen und aus dem Bad nachziehen läßt. Ist der größte Teil des Wassers der Probe verdampft — was z. B. bei 100 g eines 10 proz. Glycerinwassers ca. 30 bis 40 Minuten dauert —, so öffnet man  $h_2$ , erhitzt den Überhitzer, so daß  $t_1$  etwa 160° zeigt, und leitet aus dem mittlerweile zum Kochen angeheizten Dampfentwickler einen Dampfstrom in den Kolben  $C$ ; das überdestillierende Glycerin wird im Rundkolben und im Kugelkühler kondensiert, während der Wasserdampf erst im zweiten, von kaltem Wasser umflossenen Kühlrohr verdichtet wird. Wenn kein Glycerin mehr übergeht, leitet man noch 5 Minuten lang Dampf durch und zieht in den Kugelkühler kaltes Wasser ein; der Dampf kondensiert sich im Kühler und das abfließende Wasser spült etwa noch am Kühlrohr haftendes Glycerin in den Kolben.

Die Destillation mit Wasserdampf dauert etwa 1 Stunde; dann stellt man den Dampfstrom ab, löscht die Flammen unter Dampfentwickler, Überhitzer und Luftbad, erhitzt nurmehr das den Rundkolben umgebende Wasserbad zum starken Sieden und saugt auch in den Kugelkühler siedendes Wasser. Nun wird die Capillare so weit geöffnet, daß ein mäßiger Luftstrom eintritt. Man erwärmt noch einige Zeit unter Durchsaugen von Luft; das mit dem Glycerin kondensierte Wasser verdampft und kondensiert sich im zweiten Kühler. In 10 bis 15 Minuten ist das Glycerin konzentriert. Man läßt erkalten, trocknet die Vorlage und wägt sie zurück; das Glycerin enthält noch etwa 1 bis 3% Wasser, man bestimmt deshalb sein spez. Gewicht und berechnet daraus den Gehalt an wasserfreiem Glycerin. Den getrockneten Destillationsrückstandes ermitteln. — Die Destillation ergibt gewöhnlich, ziemlich unabhängig von der absoluten Menge des destillierten Glycerins, um rund 1 g zu wenig.

## II. Gereinigte Glycerine.

### a) Raffiniertes Glycerin.

Unter raffiniertem Glycerin versteht man gewöhnlich nichtdestillierte Sorten, die aus dem Rohmaterial — zumeist Saponifikationsglycerin — durch Ausfällen der Kalksalze, Bleichen mit Entfärbungskohlen und Konzentrieren auf die handelsübliche Stärke von 28° Bé erhalten werden. Die Farbe ist hellgelb bis weiß, das spez. Gewicht soll

1,23 erreichen, der Aschengehalt nicht über 0,3 bis 0,5% betragen. Man unterscheidet meistens zwei Qualitäten: 1. farblos, kalk- und säurefrei; 2. gelblich, kalk- und säurefrei. Zur Bestimmung von Wasser, Trockenrückstand, Asche, Reinglycerin, verfährt man wie bei Saponifikationsrohglycerin, auf Beimengungen, wie Glycerinersatzmittel, prüft man wie unten bei Dynamitglycerin und chemisch reinem Glycerin angeben.

#### b) Destillierte Glycerine.

Man unterscheidet nach Qualität und Verwendungszweck Dynamitglycerin, das gewöhnlich nur einmal destilliert ist, und das meistens doppeltdestillierte chemisch reine Glycerin für pharmazeutische und kosmetische Zwecke.

#### Dynamitglycerin.

Die Gehaltsbestimmung und die Qualitätsprüfung unterliegt besonderen Vereinbarungen zwischen Käufer und Verkäufer, häufig wird die Einhaltung der Bestimmungen des Nobel-Test gefordert. Die wichtigsten Anforderungen sind folgende:

1. Das spez. Gewicht darf bei 15,5° nicht weniger als 1,261 betragen.
2. Der Glyceringehalt muß mindestens 97% betragen, wobei häufig Bestimmung nach der Acetinmethode statt nach der zuverlässigeren Bichromatmethode vorgeschrieben wird.
3. Der maximale Aschengehalt ist 0,3%; Kalk, Magnesium und Tonerde dürfen nicht vorhanden sein. Prüfung in der verdünnten Lösung oder in der Asche wie üblich.
4. Der Chlorjongehalt darf nicht mehr als 0,04% NaCl entspricht, betragen. Mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntes Dynamitglycerin darf auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat höchstens opalisieren, aber keine Fällung geben.
5. Arsen ist nur in Spuren zulässig. Nachdem die Gutzeitsche Probe (S. 694) zu scharf ist, prüft man in der Weise, daß man das Glycerin mit sehr wenig Ammoniak gerade alkalisch macht und Silbernitrat zusetzt, wobei keine milchige Trübung auftreten darf.
6. Reduzierende Substanzen dürfen nur in Spuren zugegen sein; 5 ccm Glycerin mit 2 ccm einer 5 proz. Silbernitratlösung versetzt, sollen in 12 Minuten höchstens gebräunt werden, dürfen aber keine Silberabscheidung geben.
7. Der Gehalt an nichtflüchtigen organischen Substanzen darf 0,1% nicht übersteigen.
8. Das Glycerin muß praktisch neutral reagieren, blaues Lakmuspapier darf bei kurzer Einwirkung nicht gerötet werden. — Flüchtige Säuren erkennt man am Fruchtäthergeruch, der sich beim Erwärmen der Probe mit Alkohol und konz. Schwefelsäure entwickelt, nichtflüchtige an der Trübung, die auf Zusatz von konz. Salzsäure zur Lösung von 1 Teil Glycerin in 2 Teilen Wasser eintritt. Die Verseifungszahl darf nicht über 1,8 betragen.
9. Eine Probenitrierung muß eine Mindestausbeute von 205% Nitroglycerin geben, wobei die Scheidung desselben von der Abfallsäure höchstens 28 Minuten dauern darf.

Die Probenitrierung (siehe Bd. II, S. 1221) wird nach den „Einheitsmethoden“ folgendermaßen ausgeführt: Man füllt das Glycerin in eine Bürette und bestimmt zunächst genau das Volumen von 20 g. Unter die Bürette stellt man ein flaches Becken von 15 bis 20 cm Tiefe und etwa 45 cm Durchmesser, das mit möglichst kaltem Wasser gefüllt ist. Kontinuierlicher Zu- und Ablauf des Kühlwassers ist wünschenswert, aber bei Temperaturen desselben von höchstens 5 bis 6° nicht nötig. In das Becken stellt man ein Becherglas von etwa 12 cm Höhe und 8 cm Breite und befestigt an demselben ein Thermometer so, daß es fast zum Boden reicht. (Man steckt das Thermometer durch einen weichen, am besten paraffinierten Kork, macht in denselben unten einen tiefen Einschnitt in Form des Becherrandes und setzt den Kork auf das Becherglas.) Das Becherglas wird mit 150 g gut gekühlter Nitriersäure (aus 1 Teil rauchender Salpetersäure, spez. Gewicht 1,5, und 2 Teilen reiner Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,845) beschickt. Man läßt nun das Glycerin unter stetem vorsichtigen Schwenken des Glases tropfenweise in dem Maße einfließen, daß die Temperatur nach jedem Tropfen kaum über 20°, keinesfalls gegen 30° C steigt und vor Zusatz des nächsten wenigstens auf 12 bis 13° zurückgegangen ist. Nach Zusatz der ersten Glycerinhälfte wird die Reaktion träger und ungefährlicher. Nachdem das 20 g Glycerin entsprechende Volumen zugetropft ist, leert man das Reaktionsgemisch nach sorgfältigem Trocknen der Außenseite des Becherglases vorsichtig in einen Meßzylinder, den man in kaltes Wasser stellen kann, und liest nach einiger Zeit das Volumen der oberen Nitroglycerinschicht ab. Das Volumen multipliziert mit dem spez. Gewicht (bei 15° 1,6009) ergibt das Gewicht des Nitroglycerins. Die Ausbeute soll nach Lewkowitsch mindestens 207 bis 210%, jedenfalls nicht unter 200% betragen. (Die theoretische Ausbeute von 246,7% ist wegen der Löslichkeit des Trinitrates in Nitriersäure, ferner wegen der Bildung von Di- und Mononitrat unerreichbar.) Je schneller die Abscheidung erfolgt, um so geeigneter ist das Glycerin, sie soll in längstens 10 Minuten erfolgen. Tritt eine wolkige Zwischenschicht auf oder zeigen sich Flocken und Schleier, so ist das Glycerin unbrauchbar.

Das erzeugte Nitroglycerin darf nicht weggegossen und fortgeschwemmt, sondern muß mit größter Vorsicht zerstört werden. Man trennt es in einem trockenen Scheidetrichter von der Nitriersäure, läßt sowohl die Säure als auch das Nitroglycerin in mehreren Portionen in mit viel Kieselgur gefüllte Porzellanschalen fließen, vermischt durch vorsichtiges Rühren mit dem Glasstab und entzündet die Mischungen im Freien, wobei sie ohne Explosion versprühen.

Chemisch reines Glycerin (doppeltdestilliertes Glycerin).

Chemisch reines Glycerin wird in verschiedenen Konzentrationen gehandelt, gewöhnlich als solches von 28° Bé (spez. Gewicht 1,23), 29° Bé (1,24), 30° Bé (1,25) und 31° Bé (1,26). Es muß absolut farblos und geruchlos sein, darf nicht mehr als 0,03% Gesamtrückstand (Asche und Polyglycerine) enthalten, wobei der Aschengehalt allein 0,005% nicht übersteigen darf. Es darf kein Arsen, keine reduzierenden Sub-

stanzen, keine flüchtigen Säuren und kein Schönungsmittel enthalten. Die Untersuchung besteht in der Bestimmung des Glyceringehaltes, in der Prüfung auf die angegebenen Verunreinigungen, allenfalls auch im Nachweis und in der Bestimmung von Glycerinersatzmitteln. Für pharmazeutisches Glycerin, sog. Pharmakopöware, sind die Bestimmungen der Arzneibücher, also in Deutschland D. A. B. 5, maßgebend.

Glyceringehalt. Die Bestimmung wird am besten nach der Bichromatmethode (siehe S. 582 und 684) vorgenommen, in den meisten Fällen genügt es aber, die rasche und ebenfalls sichere Bestimmung des spez. Gewichtes (siehe S. 540) auszuführen und dann der nachstehenden Tabelle von Gerlach die der gefundenen Dichte entsprechende Prozentzahl zu entnehmen. (Es liegen auch noch andere Vergleichstabellen von Lenz, Nicol, Strohmeyer und Skalweit vor. Die Tabelle von Gerlach ist aber die zuverlässigste; die von Skalweit kommt ihr am nächsten; siehe Grün und Wirth, Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, I, 59; 1919.)

**Prozentgehalte und spezifische Gewichte wässeriger Glycerinlösungen**  
nach Gerlach (Chem. Ind. **7**, 277; 1877).

Glycerin	Spez. Gew. bei 15° C, Wasser bei 15° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1	Glycerin	Spez. Gew. bei 15° C, Wasser bei 15° C = 1	Spez. Gew. bei 20° C, Wasser bei 20° C = 1
%			%		
100	1,2653	1,2620	79	1,2102	1,2063
99	1,2628	1,2594	78	1,2074	1,2036
98	1,2602	1,2568	77	1,2046	1,2009
97	1,2577	1,2542	76	1,2018	1,1982
96	1,2552	1,2516	75	1,1990	1,1955
95	1,2526	1,2490	74	1,1962	1,1928
94	1,2501	1,2464	73	1,1934	1,1901
93	1,2476	1,2438	72	1,1906	1,1874
92	1,2451	1,2412	71	1,1878	1,1847
91	1,2425	1,2386	70	1,1850	1,1820
90	1,2400	1,2360	60	1,1570	1,1550
89	1,2373	1,2333	55	1,1430	1,1415
88	1,2346	1,2306	50	1,1290	1,1280
87	1,2319	1,2279	45	1,1155	1,1145
86	1,2292	1,2252	40	1,1020	1,1010
85	1,2265	1,2225	35	1,0885	1,0875
84	1,2238	1,2198	30	1,0750	1,0740
83	1,2211	1,2171	25	1,0620	1,0610
82	1,2184	1,2144	20	1,0490	1,0480
81	1,2157	1,2117	10	1,0245	1,0235
80	1,2130	1,2090	0	1,0000	1,0000

Für genaue Messungen benützt man das Pyknometer, für die Betriebskontrolle genügt die Senkspindel. Zu beachten ist, daß hochkonzentrierte Glycerine beim Einfüllen leicht Luftblasen einschließen, die nur sehr langsam aufsteigen; man läßt deshalb das Glycerin langsam an der Wand des schräggehaltenen Meßgefäßes einfließen und führt die Spindel sehr vorsichtig ein. Die Pyknometer werden am besten durch Einsaugen von erwärmtem, luftfreiem Glycerin gefüllt und dann in

Wasser abgekühlt. Sorgfältige Temperaturmessung ist am wichtigsten, weil etwaige Fehler bei derselben mehr ins Gewicht fallen als die üblichen Wägefehler. Man hält am besten genau die Temperatur von 15° oder 20°, auf die sich die Vergleichswerte beziehen, ein. Im anderen Falle korrigiert man und zwar annähernd nach RICHMOND mit  $\pm 0,00058$  für  $\pm 1^\circ$  C. Die Korrekturen können auch aus folgender Tabelle durch Interpolation gefunden werden.

#### Änderung des Volumens wässriger Glycerinlösungen in der Wärme.

Glycerin %	Volumen bei 0° C	Volumen bei 10° C	Volumen bei 20° C	Volumen bei 30° C
0	10 000	10 001,3	10 016,0	10 041,5
10	10 000	10 010	10 030	10 059
20	10 000	10 020	10 045	10 078
30	10 000	10 025	10 058	10 097
40	10 000	10 030	10 067	10 111
50	10 000	10 034	10 076	10 124
60	10 000	10 038	10 084	10 133
70	10 000	10 042	10 091	10 143
80	10 000	10 043	10 092	10 144
90	10 000	10 045	10 095	10 148
100	10 000	10 045	10 090	10 140

Bei exakter Bestimmung des spez. Gewichtes mit dem Pyknometer beträgt der Fehler höchstens 1 Einheit, bei Verwendung des Aräometers einige Einheiten der fünften Dezimalstelle. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die Spindel auf Glycerin oder eine Flüssigkeit von gleicher Oberflächenspannung geeicht ist, sonst sind Fehler von 2 bis 4 Einheiten der dritten Dezimale nicht ausgeschlossen. Fehler von 0,00001 bis 0,00005 entsprechen etwa 0,004 bis 0,02% Glycerin, die Bestimmungen sind also sehr genau.

Bestimmung des Glyceringehaltes aus dem Brechungsvermögen: Diese Methode ist natürlich am schnellsten auszuführen. Für Lösungen mit weniger als 28 g Glycerin in 100 ccm kann das Eintauchrefraktometer von Pulfrich verwendet werden, sonst benützt man das gewöhnliche Abbesche Refraktometer (siehe S. 546). Zweckmäßig führt man die Bestimmung bei 15° aus, so daß man aus der Tabelle der Vergleichswerte den zum beobachteten Brechungsexponenten gehörigen Glyceringehalt direkt ablesen kann. Man benützt am besten die nebenstehende Tabelle von Skalweit (Rep. der anal. Chemie 5, 18).

Wird der Brechungsexponent nicht bei 15° bestimmt, so muß er korrigiert werden; die Korrektur ist auch vom Glyceringehalt bzw. von der Dichte der untersuchten Probe abhängig. Die Änderung des Brechungsindex beträgt für je 1° Temperaturerhöhung bei einer Dichte von

1,00000 (Wasser) . . .	0,00008
1,11463 . . .	0,00021
1,16270 . . .	0,00022
1,19296 . . .	0,00023
1,24049 . . .	0,00025
1,25350 . . .	0,00032

**Prozentgehalte, spezifische Gewichte und Brechungsexponenten wässriger Glycerinlösungen.**

Glycerin %	$d^{15}$	$n_D$ bei 15°	Glycerin %	$d^{15}$	$n_D$ bei 15°	Glycerin %	$d^{15}$	$n_D$ bei 15°
0	1,0000	1,3330	34	1,0858	1,3771	68	1,1799	1,4265
1	1,0024	1,3342	35	1,0885	1,3785	69	1,1827	1,4280
2	1,0048	1,3354	36	1,0912	1,3799	70	1,1855	1,4295
3	1,0072	1,3366	37	1,0939	1,3813	71	1,1882	1,4309
4	1,0096	1,3378	38	1,0966	1,3827	72	1,1909	1,4324
5	1,0120	1,3390	39	1,0993	1,3840	73	1,1936	1,4339
6	1,0144	1,3402	40	1,1020	1,3854	74	1,1963	1,4354
7	1,0168	1,3414	41	1,1047	1,3868	75	1,1990	1,4369
8	1,0192	1,3426	42	1,1074	1,3882	76	1,2017	1,4384
9	1,0216	1,3439	43	1,1101	1,3896	77	1,2044	1,4399
10	1,0240	1,3452	44	1,1128	1,3910	78	1,2071	1,4414
11	1,0265	1,3464	45	1,1155	1,3924	79	1,2098	1,4429
12	1,0290	1,3477	46	1,1182	1,3938	80	1,2125	1,4444
13	1,0315	1,3490	47	1,1209	1,3952	81	1,2152	1,4460
14	1,0340	1,3503	48	1,1236	1,3966	82	1,2179	1,4475
15	1,0365	1,3516	49	1,1263	1,3981	83	1,2206	1,4490
16	1,0390	1,3529	50	1,1290	1,3996	84	1,2233	1,4505
17	1,0415	1,3542	51	1,1318	1,4010	85	1,2260	1,4520
18	1,0440	1,3555	52	1,1346	1,4024	86	1,2287	1,4535
19	1,0465	1,3568	53	1,1374	1,4039	87	1,2314	1,4550
20	1,0490	1,3581	54	1,1402	1,4054	88	1,2341	1,4565
21	1,0516	1,3594	55	1,1430	1,4069	89	1,2368	1,4580
22	1,0542	1,3607	56	1,1458	1,4084	90	1,2395	1,4595
23	1,0568	1,3620	57	1,1486	1,4099	91	1,2421	1,4610
24	1,0594	1,3633	58	1,1514	1,4104	92	1,2447	1,4625
25	1,0620	1,3647	59	1,1542	1,4129	93	1,2473	1,4640
26	1,0646	1,3660	60	1,1570	1,4144	94	1,2499	1,4655
27	1,0672	1,3674	61	1,1599	1,4160	95	1,2525	1,4670
28	1,0698	1,3687	62	1,1628	1,4175	96	1,2550	1,4684
29	1,0724	1,3701	63	1,1657	1,4190	97	1,2575	1,4698
30	1,0750	1,3715	64	1,1686	1,4205	98	1,2600	1,4712
31	1,0777	1,3729	65	1,1715	1,4220	99	1,2625	1,4728
32	1,0804	1,3743	66	1,1743	1,4235	100	1,2650	1,4742
33	1,0831	1,3757	67	1,1771	1,4250			

Die Beobachtungen am großen Refraktometer stimmen auf einige Einheiten in der vierten Dezimale überein. Die mittlere Differenz der Brechungsindices von Glycerinlösungen beträgt für je 1% Glycerin 0,00135, die Bestimmung des Glyceringehaltes aus der Refraktion ist daher nur auf  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}\%$  genau. Genauer ist die Bestimmung nach dem Differenzverfahren von Lenz (Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 302; 1894): Man bestimmt die Refraktion der zu untersuchenden Probe und unmittelbar nachher, bei derselben Temperatur, die Refraktion von reinem Wasser und kann dann der folgenden Tabelle den Glyceringehalt entnehmen, welcher der beobachteten Differenz der Brechungsindices entspricht. Die Genauigkeit dieser Bestimmung wird durch Temperaturschwankungen weniger beeinflusst und ist natürlich von den individuellen Beobachtungsfehlern bei der Bestimmung der Brechungsindices wenig abhängig.

**Differenzen zwischen den Brechungsindices wässriger Glycerinlösungen und reinen Wassers (nach Lenz).**

Glycerin - $n_D$ Wasser	Gew.-Proz. Glycerin						
0,1424	100	0,1046	74	0,0645	48	0,0288	22
0,1410	99	0,1032	73	0,0630	47	0,0275	21
0,1395	98	0,1018	72	0,0616	46	0,0261	20
0,1381	97	0,1003	71	0,0601	45	0,0238	19
0,1366	96	0,0987	70	0,0587	44	0,0225	18
0,1352	95	0,0970	69	0,0572	43	0,0212	17
0,1337	94	0,0952	68	0,0556	42	0,0199	16
0,1323	93	0,0933	67	0,0541	41	0,0186	15
0,1308	92	0,0915	66	0,0526	40	0,0173	14
0,1294	91	0,0897	65	0,0510	39	0,0160	13
0,1279	90	0,0889	64	0,0495	38	0,0146	12
0,1264	89	0,0861	63	0,0479	37	0,0133	11
0,1250	88	0,0842	62	0,0464	36	0,0120	10
0,1235	87	0,0824	61	0,0451	35	0,0108	9
0,1221	86	0,0806	60	0,0438	34	0,0096	8
0,1206	85	0,0792	59	0,0424	33	0,0083	7
0,1191	84	0,0780	58	0,0411	32	0,0071	6
0,1177	83	0,0768	57	0,0398	31	0,0058	5
0,1162	82	0,0757	56	0,0358	30	0,0046	4
0,1148	81	0,0745	55	0,0372	29	0,0033	3
0,1133	80	0,0731	54	0,0385	28	0,0021	2
0,1119	79	0,0717	53	0,0345	27	0,0008	1
0,1104	78	0,0702	52	0,0332	26	0,0000	0
0,1090	77	0,0688	51	0,0318	25		
0,1075	76	0,0663	50	0,0315	24		
0,1061	75	0,0659	49	0,0302	23		

**Prüfung auf Verunreinigungen.**

Reduzierende Substanzen (Acrolein). Man verfährt wie bei der Prüfung von Dynamitglycerin, läßt aber das Silbernitrat länger, bis 24 Stunden, einwirken.

Polyglycerine. Von reinen Glycerinsorten dampft man eine gewogene Menge allmählich bei 160° ab (bei schnellem Abdampfen erfolgt Neubildung von Polyglycerinen), wägt den Rückstand und zieht den Aschengehalt ab. Enthält das Glycerin noch andere nichtflüchtige organische Beimengungen, so ist eine einfache und doch exakte Bestimmung der Polyglycerine nicht möglich.

Salze organischer Säuren. Das neutral reagierende, d. h. nötigenfalls genau neutralisierte Glycerin wird verascht. Enthält es organische Salze, so reagiert die Asche alkalisch. Betr. Nachweis flüchtiger Fettsäuren siehe Dynamitglycerin, S. 689, Lactate siehe S. 695.

Arsen. Man prüft mittels der höchstempfindlichen Reaktion von Gutzeit (Pharm. Ztg. 1879,263). Man beschickt ein Reagensglas mit 2 cem sulfidfreiem Glycerin, einem Körnchen arsenfreien Zink und einigen Kubikzentimetern reinsten, verdünnter Schwefelsäure, verschließt lose mit

einem Wattepfropfen, auf den man einige angefeuchtete Silbernitratkryställchen legt oder bedeckt mit einer Kappe aus mehreren Lagen Filtrierpapier, deren unterste mit einer 50 proz. Silbernitratlösung befeuchtet ist. Daneben wird ein blinder Versuch ohne Glycerin angesetzt. Man wartet nun bis zu 10 Minuten. Enthält das Glycerin Arsen, so tritt während dieser Zeit eine Gelbfärbung der Krystalle oder des Papiers auf, die mehr oder weniger schnell in eine Schwärzung übergehen kann. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt nach Flückiger (Arch. d. Pharm. 27, 1; 1889) bei 0,001 bis 0,0001 mg.

Schönungsmittel. Beim Filtrieren des Glycerins durch ein reinweißes Filter (im Heißwassertrichter) darf das Papier nicht gelb werden; ebenso darf sich beim Kochen des Glycerins mit der gleichen Menge 20 proz. Schwefelsäure die Lösung nicht gelb färben.

### Glycerin-Ersatzmittel.

Äthylenglykol. Sind spez. Gewicht und Brechungsexponent der untersuchten Probe kleiner als dem Wassergehalt (auf Glycerin berechnet) entspricht, so liegt Verdacht auf eine Beimengung von Glykol vor; reines Glykol:  $d_0^0 = 1,125$  entsprechend ca. 45 proz. Glycerin,  $n_{20}^D = 1,4273$ , entsprechend etwa 70 proz. Glycerin. Hat der Abdampfrückstand der Probe eine Refraktion unter 1,428, so ist sicher Glykol zugegen, liegt sie über 1,464, so ist nur Glycerin vorhanden. Nach Wolff (Seifenfabr. 40, 245; 1920) berechnet sich der Glykolgehalt aus dem Brechungsindex  $n$  und der Dichte  $d$  des Rückstandes annähernd nach der Formel:  $100 = \frac{n - 1 - 0,37 d}{0,045 d}$ .

Größere Mengen von Glykol lassen sich auch durch Abfraktionieren (Siedepunkt 197,5°) nachweisen. Trimethylenglykol, das namentlich in Glycerinen aus Tranen oder aus Gährungsschlempen vorkommen kann, siedet nahe bei 210°. Zur Unterscheidung beider Glykole kann u. a. die Bichromatmethode dienen. Der Oxydationswert von Äthylenglykol, als Glycerin berechnet, ist 105,98, der von Trimethylenglykol ist 138,33.

Zucker. Traubenzucker wird durch Polarisierung der 1:1 verdünnten Probe bestimmt, Rohrzucker durch Polarisieren der vorher mit 5 ccm konz. Salzsäure 15 Minuten lang bei 70° invertierten Lösung. Auch Dextrine bestimmt man durch die (größere) Drehung.

Milchsäure (vgl. S. 1190). (Das Natrium- und das Kaliumsalz sind die Ersatzmittel Perglycerin bzw. Perkaglycerin; siehe bes. Neuberger und Reinfurth Ber. 53, 1783; 1920.) Die Gegenwart solcher Salze zeigt sich schon durch den hohen Aschengehalt an. Milchsäure wird durch die Reaktion von Denigès nachgewiesen. 0,2 ccm Substanz, die nicht mehr als 0,2% Milchsäure enthalten soll, also entsprechend verdünnt werden muß, erhitzt man 2 Minuten mit 2 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad und gibt nach dem Abkühlen 1 bis 2 Tropfen alkoholische Guajacölösung zu. Bei Gegenwart von Milchsäure entsteht eine tief rosarote beständige Färbung. Quantitativ kann die Milchsäure auch bei Gegen-

wart von Glycerin durch die Oxydation mit Bichromat bestimmt werden, wobei sie zu Kohlensäure und Essigsäure oxydiert wird. Nach dem Austitrieren der oxydierten Lösung treibt man die Essigsäure ab und bestimmt sie im Filtrat acidimetrisch. Aus dem gefundenen Milchsäuregehalt berechnet man den Anteil der Säure am Oxydationswert der Probe, die Differenz ergibt den Anteil des Glycerins.

Leimsubstanzen werden durch die Fällungsreaktionen mit Gerbsäure usw. nachgewiesen.

## P. Wachswaren.

Die wichtigsten Wachswaren, die in gewerblichen Betrieben erzeugt werden, sind Kirchenkerzen und Zierkerzen, Bohnerwachs und wachshaltige Zubereitungen wie Lederputzmittel u. dgl. Waren aus reinem Wachs kommen selten im Handel vor; früher mußten die Altarkerzen aus reinem Bienenwachs bestehen, während jetzt das Rituale Romanum Zusatz von  $\frac{1}{3}$  oder mehr an anderen Kerzenstoffen erlaubt; nur in der russischen Kirche ist die Forderung noch in Geltung. Wachs und Wachswaren werden mit den verschiedensten Zusätzen vermengt bzw. verfälscht, am meisten mit Stearin, Paraffin, Ceresin, Walrat, Talg, Palmöl, Harz, selbst mit Pech, Schwefel, Stärke; auch Knochenmehl, Sägemehl, Ocker u. dgl. werden mit Wasser eingerührt.

Prüfung von Bienenwachs. Das rohe Wachs ist gelb bis bräunlichrot, feinkörnig, in der Kälte hart und spröde, bei mittlerer Temperatur knetbar, riecht oft nach Honig, unter dem Mikroskop sind immer eingebettete Pollenkörner erkennbar; das auf Wasser umgeschmolzene, durch Belichtung oder chemisch gebleichte Wachs ist weiß, geruch- und geschmacklos, spröder und schwerer als gelbes Wachs und zeigt meist glatten Bruch. Für den Praktiker ist auch die Kauprobe, bei der das Wachs nicht an den Zähnen kleben darf, von Wert. — Die groben Verunreinigungen oder Verfälschungen werden schon an ihrer Unlöslichkeit in Chloroform erkannt, Schwefel auch durch den Geruch beim Verbrennen, Stärke durch die Jodreaktion des wässerigen Auszugs. Weiter wird die Reinheit durch Bestimmung der Kennzahlen und Vergleich mit den in der Tabelle S. 615/616 angegebenen Grenzwerten geprüft. Siehe bes. die speziellen Methoden für die Analyse von Wachsen: spez. Gewicht S. 541, Verseifungszahl S. 562, Unverseifbares S. 585.

Die wichtigsten Kennzahlen sind die Säurezahl (18 bis 22, zumeist 19 bis 20), die Verseifungszahl (88 bis 99) und somit die Esterzahl (69 bis 78). Da die höheren und die niedrigeren Zahlen häufig zusammen vorkommen, so schwankt der Quotient  $\frac{\text{Esterzahl}}{\text{Säurezahl}}$ , der auch als Hüblsche Verhältniszahl bezeichnet wird, in sehr engen Grenzen, nämlich zwischen 3,6 und 3,8; bei weißem Wachs sind die Grenzen etwas weiter. In der folgenden Tabelle sind die Durchschnittswerte von reinen Wachsen und den gebräuchlichsten Verfälschungsmitteln zusammengestellt.

	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Verhältnis- zahl
Bienenwachs, gelbes . . . . .	19 bis 21	91 bis 97	3,62 bis 3,84
„ „ weißes . . . . .	19,7 bis 24	93,5 bis 107	2,96 bis 3,97
Karnaubawachs . . . . .	2	80	39
Chinesisches (Insekten-) Wachs . .	0	80	—
Japantalg . . . . .	20	227	10,8
Myrtenwachs . . . . .	3	208	68,3
Walrat . . . . .	0	130	—
Talg und Preßtalg . . . . .	4 bis 10	195	18,5 bis 48
Stearinsäure (technisch) . . . . .	200	200	—
Kolophonium . . . . .	130 bis 170	146 bis 194	—
Paraffin und Ceresin . . . . .	0	0	0

Liegt die Verseifungszahl einer Probe unter 92 und ist dabei die Verhältniszahl die des reinen Wachses, so ist wahrscheinlich Paraffin oder Ceresin beigemischt. Ist die Verhältniszahl größer als 3,8, so sind Verfälschungen mit anderen Wachsen oder Fetten wahrscheinlich. Eine zu hohe Säurezahl (kleine Verhältniszahl) läßt auf Stearin oder Harz schließen. Komplizierte Fälschungen lassen sich aber auf diese Weise nicht erkennen, z. B. würde ein Gemisch von 37,5% Japantalg, 6,5% Stearinsäure und 56% Ceresin, das also überhaupt kein Wachs enthält, normale Zahlen ergeben. — Auch die Jodzahl, bei reinem gelben Wachs 9 bis 11, bei weißem Wachs rund 4, kann zur Charakterisierung herangezogen werden.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bestimmung und Untersuchung des Unverseifbaren. Das Unverseifbare kann nach der Methode von Leys (S. 602) in Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe getrennt werden; die Alkohole werden durch Schmelzpunkt und Acetyl- oder Hydroxylzahl, die Kohlenwasserstoffe durch die Jodzahl identifiziert (siehe Tabelle S. 604). Ein Kohlenwasserstoffgehalt von mehr als 14,5% weist, namentlich wenn die Jodzahl unter 20 ist, auf Paraffin oder Ceresin hin. Enthält die Probe wenigstens 5% dieser Kohlenwasserstoffe, so bleibt die Lösung der Seife aus 5 g Wachs in 20 ccm warmem Glycerin beim Verdünnen mit 100 ccm kochendem Wasser nicht so klar, daß man einen unter das Gefäß gelegten Druck von normaler Lettergröße lesen kann (Weinwurmsche Probe). Bei Gegenwart großer Mengen Hartwachs (Karnauba, chinesisches Wachs) tritt allerdings auch starke Trübung ein.

Ein Zusatz von Stearin, der sich schon durch die Erhöhung der Säurezahl verrät, kann durch Auskochen der Probe mit der 10fachen Menge 80 volumproz. Alkohols und Vermischen des nach dem Erkalten filtrierten Auszugs erkannt werden. Noch bei Gegenwart von 1% Stearin erfolgt Abscheidung in Flocken, während sonst wegen der geringeren Löslichkeit der Wachssäuren höchstens geringe Trübung eintritt. Harzgehalt des Wachses verursacht zwar ebenfalls eine Abscheidung, die aber anders — milchig — aussieht, auch wird Harz leicht durch die Liebermann-Storchsche Reaktion nachgewiesen, nach S. 673 quantitativ bestimmt und übrigens häufig schon durch Geruch, Geschmack und Klebrigkeit erkannt.

Einen Zusatz von Fetten erkennt man manchmal schon am Geruch (bes. bei Talg oder Palmöl), sonst durch Verseifen der Probe und Nachweis oder Bestimmung des Glycerins.

Karnaubawachs erhöht das spez. Gewicht und den Schmelzpunkt, es ist auch im Gegensatz zu gelbem Bienenwachs in Chloroform nicht vollständig löslich und gibt die Weinwurmsche Probe.

Der einwandfreie Nachweis und die quantitative Bestimmung von Zusätzen anderer Wachse, sowie die Identifizierung reiner Proben solcher Wachse, kann nur durch die vollständige systematische Analyse erfolgen. Über den Nachweis von Montanwachs durch Bestimmung des Ketons siehe S. 604.

Bei der Untersuchung von Wachskerzen wird zur Prüfung des Materials in der oben beschriebenen Weise verfahren, die praktische Prüfung ist im Abschnitt Kerzen angegeben.

Prüfung von Bohnerwachs und ähnlichen Zubereitungen. Bohnerwachs, Lederputzmittel u. dgl. sind Mischungen von Wachsen oder wachsähnlichen Stoffen mit Terpentinöl oder dessen Ersatzmitteln. Man trennt zunächst das Lösungsmittel von den festen Bestandteilen durch Abdestillieren mit Wasserdampf. Nach Besson und Jungkunz (Chem.-Ztg. 38, 1141, 1173, 1182; 1914) destilliert man zweckmäßig aus einem Kjeldahl-Kolben etwa 80 g Substanz mit Wasserdampf, bis einschließlich Lösungsmittel 500 ccm Flüssigkeit übergangen, trennt im Destillat das Wasser möglichst vollständig vom Lösungsmittel, trocknet und wägt oder mißt dieses. Hierauf bestimmt man das spez. Gewicht, den Siedepunkt, Brenn- und Flammpunkt, die Refraktion, die Jodzahl, fraktioniert nötigenfalls nochmals und prüft durch die Spezialreaktionen auf Terpentinöl, Kienöl, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (siehe Abschnitte „Ätherische Öle“ und „Mineralöle“). Der nichtflüchtige Destillationsrückstand wird mit heißem Wasser aus dem Kolben gespült, zu einem Kuchen zusammengeschmolzen, getrocknet und gewogen. Die weitere Untersuchung auf Wachs, Ceresin, Paraffin usw. wird wie oben angegeben ausgeführt. Zu beachten ist, daß die Destillationsrückstände noch Stoffe aus den Lösungsmitteln enthalten können; dadurch werden insbesondere die Refraktionszahlen beeinflusst, so daß sie nicht als maßgebend angesehen werden können.

# Die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze.

Von

Professor Dr. **Karl Dieterich** †, Helfenberg,  
Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg Akt.-Ges. vorm. E. Dieterich,  
Privatdozent für Pharmakochemie an der Tierärztlichen Hochschule zu  
Dresden.

Unter Balsamen, Harzen und Gummiharzen verstehen wir verschieden zusammengesetzte Gemische, welche als Sekrete meist nicht einheimischer Pflanzen teils technische, teils medizinische Verwendung finden; sie werden gewöhnlich auf so irrationelle, ja sogar oft rohe Art und Weise gewonnen, daß das, was wir als Balsame, Harze oder Gummiharze in unsere Hände bekommen, völlig umgestaltete, jedenfalls gänzlich andere Produkte sind, als wie sie im Stammbaum selbst vorhanden sind. Da, wie schon gesagt, die meisten der Harzlieferanten nicht einheimisch sind, so ist es nur bei wenigen Harzkörpern bisher gelungen, authentische Proben vom Stammbaum selbst zu erlangen. Es liegt ja klar auf der Hand, daß bei dem weiten Weg, den die Harzkörper zu machen haben, bei den vielen Händen, durch welche sie gehen, bei ihrer gänzlich veränderten, inkonstanten Zusammensetzung gerade die Untersuchung authentisch reiner, vom Stammbaum direkt entnommener Proben von hohem Wert, ja für die Beurteilung und für die Wertbestimmung von grundlegender Bedeutung sein muß. Die aus authentisch echten Harzkörpern erhaltenen Analysenresultate haben — z. B. beim Perubalsam — zu einem gewissen Abschluß geführt, haben aber auch andererseits gezeigt, daß die Handelsprodukte nur in den wenigsten Fällen den echten Harzkörpern entsprechen, und daß man nicht erwarten oder fordern soll, daß die Handelsprodukte den Normalprodukten entsprechen müßten. Derartige Forderungen wären mit einer Boykottierung fast aller Handelssorten gleichbedeutend. Wenn wir somit den Handelsprodukten a priori gewisse Schwankungen zubilligen müssen, wenn wir nicht wie bei Fetten und Ölen gut übereinstimmende Zahlen erwarten dürfen, so müssen wir doch — leider — konstatieren, daß die bisher erhaltenen Analysenresultate der Harzkörper nicht allein schwanken, sondern im allgemeinen sogar oft direkt widersprechende sind. Es ist aus diesen Gründen also nicht möglich,

wenigstens jetzt noch nicht oder doch noch nicht in allen Fällen, an dieser Stelle durchaus sichere Methoden und durchaus zuverlässige und gerechte Grenzwerte und Anforderungen aufzustellen. Praktische Prüfung, die Zukunft und weitere gründliche Untersuchungen ganz reiner Produkte werden uns aber gewiß zu dem Ziele führen, welches die Analyse der Fette und Öle schon zum Teil erreicht hat. Oft ist die Art der Bestimmung nicht angegeben oder erkennbar, geringe Abweichungen geben aber oft schon große Differenzen in den Zahlen. So wenig im chemischen Sinn die Fette und Öle als wohlcharakterisierte Körper und die Harze als veränderliche Gemische meist amorpher, teils noch unbekannter Körper gemein haben, so sehr ist man bestrebt gewesen, die Untersuchungsmethoden der ersteren auf letztere zu übertragen. Im allgemeinen glaube ich wohl folgende Punkte für die schlechte Übereinstimmung der Werte — von den qualitativen Proben abgesehen — verantwortlich machen zu sollen.

1. Das Fehlen einheitlicher, rationeller Methoden unter Festlegung allgemein gültiger Ausführungsvorschriften.
2. Die geringe Individualisierung der Methoden ohne Berücksichtigung der neueren Harzchemie.
3. Die Verwendung von Extrakten an Stelle der unveränderten Naturdroge.
4. Das Fehlen von Untersuchungen über authentisch reine, direkt vom Stammbaum entnommene Harzprodukte als Grundlage für die Wertbestimmung. (Bisher sind nur wenige derartiger authentisch echter Harzkörper — Perubalsam, Styrax und einige andere — untersucht worden.)

Man darf zur Verbesserung der Harzanalyse folgende Punkte als Leitsätze aufstellen:

1. Die Verwendung der Naturdroge zur Analyse.
2. Die Feststellung einheitlicher Vorschriften zur Ausführung rationeller Methoden und die Verwendung von Abkürzungen für die Methode, welche die Art derselben sofort erkennen lassen.
3. Die Individualisierung dieser Methoden auf Grund der neuesten Harzchemie.
4. Bevorzugung quantitativer Methoden vor qualitativen, besonders Farbenreaktionen.
5. Festlegung von Grenznormalwerten auf Grund von Untersuchungen authentisch reiner, vom Stammbaum direkt entnommener Proben.

Eine kritische Sichtung der bisher vorhandenen Resultate, eine Lösung der teilweise vorhandenen Widersprüche, genau präzierte Methoden und Grenzwerte und Anforderungen können natürlich in einer kurzen Abhandlung, wie durch die vorliegende, schon in Rücksicht auf den beschränkten Platz nicht gegeben werden; die richtige Anwendung der Methoden, die Beurteilung und Nutzenanwendung der bisher erhaltenen Werte und Erfahrungen muß selbstredend einem

speziellen ausführlichen Handbuch der Analyse der Harze<sup>1)</sup> vorbehalten bleiben. Das, was an dieser Stelle wiedergegeben werden soll, macht nur darauf Anspruch, ein Überblick und Grundriß der Analyse der Harze zu sein, um auch den in der Analyse der Harze Unerfahrenen die Punkte an die Hand zu geben, welche erst unter Benutzung eines ausführlichen Leitfadens über die Harzanalyse zur einigermaßen einwandfreien Beurteilung dieser Rohprodukte führen können; auch konnten, schon in Rücksicht auf den Platz, nur die gebräuchlichsten und wichtigsten Balsame, Harze und Gummiharze aufgenommen werden.

In bezug auf die Einteilung der Harzprodukte sind die Abteilungen „Balsame, Harze und Gummiharze“ beibehalten worden, trotzdem schon mehrfach der Versuch anderer Einteilungen (nach chemischen Gesichtspunkten) versucht worden ist. Die obige Scheidung erscheint vorläufig — besonders für die Technik und Handel — noch die praktischste. In bezug auf die chemische Einteilung sei auf das große zweibändige Werk von Prof. Dr. phil. et med. h. c. A. Tschirch: „Harze und Harzbehälter“ im Verlag von Gebr. Bornträger, außerdem auf Bamberger und Wiesner verwiesen.

Die Untersuchung der Harze findet sowohl auf qualitativem wie auf quantitativem Wege statt. Während vor Jahren fast nur qualitative Proben, Farbenreaktionen usw. zur Identifizierung — hierin hat sich Hirschsohn ein großes Verdienst erworben — und Beurteilung herangezogen wurden, verfügen wir heute schon über eine stattliche Anzahl von quantitativen Prüfungen, die bekanntlich zum großen Teil schon in das neue deutsche Arzneibuch und andere Pharmakopöen übergegangen sind. Von diesen quantitativen Prüfungen verdienen besonders die von Fetten und Ölen auf die Harze übertragenen Bestimmungen der Säure-, Ester- und Verseifungszahl Erwähnung; das Verdienst, diese Prüfungen auf die Harze übertragen zu haben, gebührt Kremel, mit diesem fast gleichzeitig von Schmidt und Erban, Williams, Mills, E. Dieterich, Gehe und Co. und später Beckurts und Brüche, K. Dieterich u. a. m. Während man diesen von den Fetten übertragenen Bestimmungen wirklichen Wert zumessen muß, sind die Jod- und Bromzahlen der Harze von nur relativem Wert. In neuester Zeit sind die Methyl-, Carbonyl-, Acetylzahlen (Methylzahlen nach Gregor-Bamberger, Carbonylzahlen nach Kitt, Acetylzahlen nach K. Dieterich) und die Untersuchung der Harzalkohole und Harzsäuren (nach K. Dieterich) als vorläufige Ergänzung der vorhandenen quantitativen Methoden zu erwähnen.

Daß auf die Entwicklung der Harzanalyse auch die Fortschritte der Harzchemie — speziell die wertvollen Arbeiten von A. Tschirch und seinen Schülern — einen großen Einfluß gehabt haben und stets haben werden, ist nicht zu verkennen. Die Fortschritte der Harzanalyse haben auch neuerdings nach der Richtung hin Würdigung

<sup>1)</sup> Dr. K. Dieterich, „Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie“; Julius Springer, Berlin 1900, und von demselben Autor: Abt. „Harze“ im Biochem. Handlexikon von Prof. Dr. Abderhalden, Verlag von Julius Springer, Berlin 1910.

und Förderung erfahren, daß das neue deutsche Arzneibuch, V. Ausgabe, weiterhin die österreichische, schweizerische Pharmakopöe u. a. m., die Balsame und Harze zum großen Teil „quantitativ“ prüfen lassen, d. h. jene modernen Methoden anwenden, die die Identität und Wertbestimmung nicht allein wie früher und jetzt noch die meisten anderen Arzneibücher auf qualitativem Weg, sondern quantitativ durch Bestimmung der Säure-, Verseifungs- und anderer Zahlen durchführen lassen.

Nach dem heutigen Stand der Harzanalyse werden im allgemeinen folgende quantitative Bestimmungen durchgeführt:

Bestimmung:

- a) der Säurezahl nach verschiedenen Methoden,
- b) der Esterzahl durch Berechnung,
- c) der Verseifungszahl resp. Harzzahl nach verschiedenen Methoden,
- d) des Wassergehaltes bzw. des Verlustes bei 100° C,
- e) der Asche,
- f) des alkohollöslichen Anteils,
- g) des alkoholunlöslichen Anteils,
- h) der von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Anteile,
- i) des spez. Gewichtes.

Hierzu kommen noch die:

- k) speziellen Bestimmungen, wie die des Cinnameïns und Harzesters im Perubalsam,
- l) die Identitätsreaktionen, zum Teil mit a) b) c) und o) zusammenfallend,
- m) Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen,
- n) Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole,
- o) qualitativen Reaktionen.

Welche sind üblich und wichtig?

Es ist selbstverständlich, daß bei den veränderlichen Harzkörpern niemals Einzelbestimmungen maßgebend sein können, sondern nur die Durchführung der Gesamtmethode. Bei Beurteilung darf nicht nur eine, sondern es müssen alle Bestimmungen ausgeführt und hieraus die Schlüsse gezogen werden. Auch das gegenseitige Verhältnis der Zahlen (wie beim Wachs von S.-Z. zu V.-Z.) läßt oft einen Schluß auf die Beschaffenheit des betreffenden Harzkörpers zu.

Die Prüfung von Harzkörpern, besonders die auszuführenden Titrationen, erfordern große Übung.

## A. Methoden.

Es sei vorausgeschickt, daß für die verschiedenen Methoden und Arten der Säurezahl-, Esterzahl- und Verseifungszahlbestimmungen von K. Dieterich gewisse, schon in der Fettanalyse teilweise allgemein gültige Abkürzungen vorgeschlagen worden sind (vgl. dessen „Analyse der Harze“, Julius Springer, Berlin 1900, 37 und 53), welche sofort die angewendete Methode erkennen lassen.

Folgende Abkürzungen werden bei den Methoden und Grenzwerten systematisch durchgeführt:

Abkürzung:	Bedeutung:
S.-Z. d.	== Säurezahl direkt bestimmt.
S.-Z. ind.	== Säurezahl durch Rücktitration bestimmt.
S.-Z. f.	== Säurezahl der flüchtigen Anteile.
E.-Z.	== Esterzahl.
V.-Z. h.	== Verseifungszahl auf heißem Weg erhalten.
V.-Z. k.	== Verseifungszahl auf kaltem Weg erhalten.
H.-Z.	== Harzzahl.
G.-V.-Z.	== Gesamtverseifungszahl.
G.-Z.	== Gummizahl.
A.-Z.	== Acetylzahl (resp. A.-S.-Z., A.-E.-Z., A.-V.-Z.).
C.-Z.	== Carbonylzahl.
M.-Z.	== Methylzahl.

Diese Abkürzungen, wie ich sie zuerst in meiner Analyse der Harze (in Abderhalden neu erstanden) durchgeführt habe, haben in der Literatur bereits Eingang gefunden, und sind auch in dem Werk von A. Tschirch zur allgemeinen Durchführung gelangt, sie sollen auch hier, weil sie sofort die Methode erkennen lassen, dem Allgemeingebrauch nochmals empfohlen werden.

Endlich erübrigt es noch, zum Verständnis vorzuschicken die:

### Definition

der

1. Säurezahl (direkt und indirekt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder der Rücktitration zu binden vermag.

2. Säurezahl der flüchtigen Anteile: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 500 g Destillat von 0,5 g Gummiharz (Ammoniacum, Galbanum), mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.

3. Verseifungszahl (heiß und kalt): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heißem Wege zu binden vermag.

4. Harzzahl: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit nur alkoholischer Lauge zu binden vermag.

5. Gesamtverseifungszahl (fraktionierte Verseifung): Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze, bei der kalten fraktionierten Verseifung mit alkoholischer und wässriger Lauge nacheinander behandelt, in summa zu binden vermag.

6. Gummizahl: Die Differenz von Gesamtverseifungs- und Harzzahl.

7. Esterzahl: Die Differenz von Verseifungs- und Säurezahl.

8. Acetylzahl: Die Differenz von Acetylverseifungs- und Acetylsäurezahl.

9. Carbonylzahl: Die Prozente Carbonylsauerstoff der angewandten Substanz.

10. Methylzahl: Die Menge Methyl, welche 1 g Harz ergibt.

Im speziellen lassen sich je nach Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials — vgl. die Beispiele — für die einzelnen Bestimmungen der Kennzahlen folgende Ausführungsvorschriften aufstellen, wobei zu bemerken ist, daß für die größte Zahl der Harzkörper bisher mehrere Methoden angewendet worden sind; an der Zahl selbst muß stets die hierbei angewandte Methode erkennbar sein.

### a) Säurezahl.

#### 1. Durch direkte Titration (S.-Z. d.) nach A. Kremel:

$\alpha$ ) der vollständigen Lösung des löslichen Harzkörpers in Alkohol, Chloroform oder Benzolalkohol.

Ausführung: 1 g des betreffenden Balsams, Harzes usw. wird in dem geeigneten Lösungsmittel resp. in einer Mischung derselben gelöst und unter Zusatz von Phenolphthalein und alkoholischer  $\frac{n}{2}$ - oder  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert (bei dunkelgefärbten Harzen stark verdünnen).

Beispiel: Fast alle Harzkörper, für welche besondere Methoden nicht ausgearbeitet wurden.

$\beta$ ) nach Herstellung eines alkoholischen Extraktes bei nur teilweise löslichen Harzkörpern und Titration der alkoholischen Extraktlösung.

Ausführung: Man verfährt genau so wie bei  $\alpha$ ), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet nach der Titration auf 1 g Rohprodukt.

Beispiel: Gummiharze, Benzoe, Styrax usw.

$\gamma$ ) nach Herstellung eines wässrig-alkoholischen Auszuges bei nur teilweise löslichen Harzkörpern und direkter Titration des Auszuges.

Ausführung: Man erschöpft durch Kochen 1 g des fein zerriebenen Materials mit 30 ccm Wasser durch Erhitzen am Rückflußkühler und durch darauffolgenden Zusatz von 50 ccm starken Alkohols (96 proz.) und nochmaliges Kochen am Rückflußkühler — 15 Minuten für jede Extraktion —, läßt erkalten und titriert, ohne zu filtrieren, mit alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein bis zur Rotfärbung.

Beispiel: Myrrha, Bdellium, Opoponax, Sagapen usw.

#### 2. Durch Rücktitration (S.-Z. ind.) nach K. Dieterich:

$\alpha$ ) bei völlig oder fast völlig löslichen — esterfreien — Harzen, wobei die Lauge gleichzeitig die Säure bindet und das Harz löst.

Ausführung: 1 g des betreffenden esterfreien, fein zerriebenen Harzes wird mit 25 ccm alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und 50 ccm Benzin (bei Kopal Benzol) übergossen, in einer Glasstöpfelflasche 24 Stunden — jedenfalls bis zur vollständigen Lösung, oder bis eine weitere Lösung nicht mehr stattfindet — stehen gelassen und mit  $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurücktitriert.

Beispiel: Kolophon, Dammar, Sandarak, Mastix, Guajak, Kopal usw.

β) bei nur teilweise löslichen — esterhaltigen, aber schwer verseifbaren — Harzkörpern, wobei die Lauge die Säure bindet und die sauren Anteile herauslöst.

Ausführung: 1 g des betreffenden esterhaltigen, schwer verseifbaren Harzes — vorher fein zerrieben — wird mit 10 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$ - und 10 ccm wässriger  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge übergossen, in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden stehen gelassen und dann unter Zusatz von 500 ccm Wasser zurücktitriert.

Beispiel: Asa foetida, Olibanum.

γ) bei nur teilweise löslichen — esterhaltigen — Harzkörpern unter Verwendung eines wässrig-alkoholischen Auszuges.

Ausführung: 1 g des betreffenden, fein zerriebenen Harzkörpers kocht man am Rückflußkühler 15 Minuten mit 50 ccm Wasser, fügt dann 100 ccm starken Alkohol hinzu, kocht nochmals 15 Minuten und läßt erkalten. Man ergänzt die Flüssigkeit inkl. angew. Substanz auf 150 g, versetzt 75 g des Filtrats (= 0,5 g Substanz) mit 10 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge, läßt genau 5 Minuten in einem Kölbchen stehen und titriert dann mit  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück.

Beispiel: Ammoniacum, Galbanum, Gutti.

δ) bei fast ganz löslichen, esterhaltigen, aber leicht verseifbaren Harzen unter Verwendung des Naturproduktes, keiner Lösung, Auszuges usw.

Ausführung: Man nimmt nur 10 ccm  $\frac{1}{2}$ -alkoholische Lauge, läßt aber genau 5 Minuten stehen und verwendet das fein zerriebene Naturprodukt, kein Extrakt oder Auszug usw.

Beispiel: Benzoe.

### 3. Durch Teiltitration (S.-Z. d. t.) nach Marcusson und Winterfeld <sup>1)</sup>:

Bei völlig löslichen Harzen werden 3 bis 4 g des feingepulverten Harzes mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Benzol und neutralem absoluten Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt; nach dem Erkalten läßt man  $\frac{1}{10}$ -alkoholische Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung zufließen; vom Ungelösten soll nicht abfiltriert werden; oder bei unlöslichen Harzen wird mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Auszüge einzeln titriert. Diese Art der Bestimmung möchte ich als S.-Z. d. t. (Teil-Säurezahl direkt) bezeichnen.

Beispiel: Zanzibar-Kopal, Bernstein, Dammar.

### 4. Durch Bestimmung der flüchtigen Säuren.

(Bei Gummiharzen mit viel ätherischem Öl.) (S.-Z. f.)

Ausführung: 0,5 g des Harzproduktes übergießt man in einem Kolben mit etwas Wasser und leitet nun heiße Dämpfe durch. Der erstere Kolben wird in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Wasserdampf-Kondensation erhitzt. Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm

<sup>1)</sup> Chem. Revue d. Fett-Harz-Industrie 1909, Heft 5 u. 6.

wässriger  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge und taucht das aus dem Kühler kommende Rohr in dieselbe ein. Man zieht genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destilliertem Wasser ab und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein zurück. In diesem Falle gibt die Säurezahl die Anzahl Milligramme KOH an, welche 500 ccm Destillat, von 0,5 g Harzkörper abdestilliert, zu binden vermögen.

Beispiel: Ammoniacum, Galbanum.

### b) Esterzahl. (E.-Z.)

Stets indirekt, und zwar durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl, durch Berechnung zu bestimmen, mit Ausnahme der Fälle, wo die Säurezahl nach a) 3 bestimmt wird, und wo Harz- und Gesamtverseifungszahl vorhanden sind; in diesen Fällen läßt sich die Esterzahl nicht berechnen.

### c) Verseifungszahl.

#### 1. Auf heißem Wege (V.-Z. h.):

$\alpha$ ) der Lösung vollständig löslicher Harzkörper.

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers wird gelöst und mit 25 bis 30 ccm  $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Stunde im Dampfbad im Sieden erhalten und nach Verdünnung durch Alkohol mit  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurücktitriert.

Beispiel: Fast alle Balsame und Harze, für welche spezielle Methoden noch nicht ausgearbeitet sind.

$\beta$ ) der alkoholischen Lösung eines vorher mit Alkohol dargestellten Extraktes von nur teilweise oder schwer löslichen Harzkörpern.

Ausführung: Man verfährt genau so wie bei  $\alpha$ ), nur nimmt man eine alkoholische Lösung des Extraktes und berechnet auf 1 g Rohprodukt, nicht Extrakt.

Beispiel: Gummiharze, Benzoe, Styrax.

$\gamma$ ) wie  $\alpha$ ), nur verwendet man die Rohdroge nach vorherigem Wasserzusatz zur Lösung der gummösen Teile.

Beispiel: Myrrha.

#### 2. Auf kaltem Wege (V.-Z. k.); nach K. Dieterich:

$\alpha$ ) mit nur alkoholischer Lauge und Benzin bei völlig löslichen Harzen.

Ausführung: 1 g des betreffenden Harzkörpers versetzt man in einer Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt mit 50 ccm Benzin (spez. Gewicht 0,700 bei 15° C) und 50 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge, läßt 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert dann mit  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure zurück; evtl. (bei Perubalsam) sind vorher ca. 300 ccm Wasser hinzuzufügen, um die am Boden ausgeschiedenen Salze zu lösen.

Beispiel: Perubalsam, Kopaivabalsam, Benzoe, Styrax usw.

β) mit alkoholischer und wässriger Lauge unter jedesmaligem Zusatz von Benzin nacheinander: „Fraktionierte Verseifung“ inkl. „Harzzahl“ und „Gummizahl“ bei unvollständig löslichen Harzkörpern.

Ausführung: Zweimal je 1 g des betreffenden Harzkörpers zerreibt man und übergießt mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gewicht bei 15° C), dann fügt man je 25 ccm alkoholische  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge zu und läßt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei Glasstöpselflaschen von 1 l Inhalt 24 Stunden verschlossen stehen. Die eine Probe titriert man nach Verlauf dieser Zeit nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken mit  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Diese Zahl ist die „Harzzahl“ (H.-Z.). Die zweite Probe behandelt man weiter, und zwar setzt man noch 25 ccm wässrige  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und läßt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titriert mit  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure und Phenolphthalein unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die „Gesamtverseifungszahl“ (G.-V.-Z.). Die Differenz von G.-V.-Z. und H.-Z. ist die „Gummizahl“ (G.-Z.).

Beispiel: Ammoniacum, Galbanum, Gutti.

#### d) Wassergehalt.

(Verlust bei 100° C).

Ausführung: 2 bis 3 g des betreffenden Harzkörpers werden bei 100° C im Trockenschrank so lange erhitzt, bis konstantes Gewicht eingetreten ist. Bei Harzen mit ätherischem Öl ist der Verlust nicht allein auf das Wasser, sondern auch auf die flüchtigen Substanzen zurückzuführen und dann richtiger als „Verlust bei 100° C“ zu bezeichnen.

Beispiel: Bei allen Harzkörpern mit Ausnahme der eigentlichen Balsame.

#### e) Aschegehalt.

Ausführung: Die bei der Bestimmung des Wassergehaltes erhaltenen Rückstände werden vorsichtig verascht.

Beispiel: Bei fast allen Harzkörpern.

#### f) Alkohollöslicher Anteil<sup>1)</sup>.

##### 1. Im Extraktionsapparat.

Ausführung: 10 g des betreffenden Harzes oder Gummiharzes werden entweder mit Sand gleichmäßig gemischt und in einer Patrone im Soxhlet mit 90- resp. 96proz. Alkohol extrahiert, oder aber man löst am Rückflußkühler mit heißem Alkohol, bringt alles auf ein tariertes Filter und wäscht mit heißem Alkohol nach. Die Filtrate werden verdampft und der Rückstand bei 100° C bis zum konstanten

<sup>1)</sup> In Rücksicht auf die meist vorhandenen flüchtigen Anteile ist es richtiger, den löslichen Anteil zu berechnen und nur den unlöslichen zu bestimmen. Dies geht am besten vermittelt des Osmoseverfahrens. Vgl. Helfenberger Annalen 1902, 33ff.

Gewicht getrocknet. Beim Verdampfen der alkoholischen Filtrate ist es, um das Überkriechen zu vermeiden, nötig, die Schale in eine zweite Schale mit Wasser zu setzen und letztere als Wasserbad zu benutzen. Der Alkohol steigt auf diese Weise nie höher als bis zum Niveau des äußeren Wassers. Bei allen Harzkörpern mit ätherischem Öl — z. B. Gummiharzen — empfiehlt es sich, nicht den alkohollöslichen, sondern unlöslichen Anteil zu bestimmen und aus diesem den ersteren zu berechnen. Auf diese Weise kommen auch die sonst verloren gehenden flüchtigen Bestandteile mit zur Bestimmung.

## 2. Durch Osmoseverfahren nach K. Dieterich:

Ausführung: Die betreffenden Harze werden in kleinen Mengen, wie bisher, in zerriebenem Zustande (1 bis 2 g) abgewogen und in eine gewogene, aus gewöhnlichem Filtrierpapier hergestellte Patrone oder in ein gefaltetes kleines Filter hineingebracht und, um das Zusammenbacken auf alle Fälle zu vermeiden, evtl. etwas feines Glaspulver oder gereinigter Sand hinzugefügt und das Ganze in ein Gasesäckchen eingebunden. Das so beschickte, zum Ausziehen fertige Gasesäckchen wird mit dem Inhalt der Patrone und des Filters in den Trockenapparat gebracht und nach einigen Stunden nochmals genau gewogen. Diese fertigen Säckchen hängt man nun in gewöhnliche Weithalsflaschen oder Bechergläser ein, und zwar so, daß das Säckchen in die Extraktionsflüssigkeit so weit eintaucht, daß das auszuziehende Harz vollkommen überdeckt ist, unter der Vorsichtsmaßregel, daß die Flüssigkeit nicht von oben in das Filter und Säckchen hineinfließen kann. Wenn man sich eine Reihe derartiger Fläschchen aufstellt und die Säckchen an einer darübergelegten Stange oder einem Glasstab aufhängt, so können auf diese Weise 20 oder mehr Extraktionen auf einmal, und zwar ohne Anwendung von Wärme, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und unter Benutzung nicht nur der Tages-, sondern auch der Nachtstunden ausgeführt werden. Die Hauptsache ist nun die, daß bei diesem Verfahren eigentlich nicht der lösliche, sondern der unlösliche Bestandteil bestimmt wird; der lösliche Anteil wird dann indirekt bestimmt. Wenn man die fertigen Säckchen nun eingehängt hat, so sieht man darauf, daß der Rand des Glases möglichst mit einem Pappdeckel bedeckt ist, durch welchen der Bindfaden als Träger des Säckchens hindurchgeht, um einem Verdunsten möglichst vorzubeugen. Nach zwei- bis dreimaligem Erneuern des Lösungsmittels in 1 bis 2 Tagen wird mit der Spritzflasche das Säckchen auf das genaueste abgespült und auch von oben her der Inhalt nochmals nachgewaschen. Die vom Säckchen ablaufenden Tropfen dürfen, auf dem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterlassen. Das Säckchen wird dann erst in den Exsikkator gebracht und möglichst unter Abschluß der Luft und zu großer Wärme bei 50 bis 60° C getrocknet. Es tritt sonst bei einzelnen Harzen evtl. der Fall ein, daß durch die Oxydation das Gewicht wieder steigt. Man nimmt dann den niedrigsten Stand des Gewichtes als den maßgebenden an und berechnet aus diesem den unlöslichen Rückstand.

Beispiel: Bei fast allen in Alkohol teilweise löslichen Harzen.

**g) Alkoholunlöslicher Anteil<sup>1)</sup>.**

Ausführung: Die auf dem Filter resp. in der Patrone beim Ausziehen mit Alkohol bei f) verbleibenden Rückstände werden ebenfalls bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Evtl. ist der alkohollösliche Anteil hieraus zu berechnen.

Beispiel: Bei fast allen in Alkohol teilweise löslichen Harzen.

**h) Die von anderen Lösungsmitteln aufgenommenen Anteile.**

Ausführung: Man verfährt genau so wie oben sub f) und g), nur nimmt man Äther, Benzin, Petroläther, Chloroform resp. dasjenige Lösungsmittel, welches die in demselben löslichen Anteile aufnehmen soll. Auch kann der unlösliche Rückstand wie sub g) bestimmt werden. Von Körpern mit flüchtigen Substanzen gilt auch hier das sub f) und g) am Schluß Gesagte. In bezug auf Bestimmung der löslichen und unlöslichen Anteile durch das Osmoseverfahren vgl. sub f).

Beispiel: Bei fast allen in obigen Lösungsmitteln nur teilweise löslichen Harzen.

**i) Spezifisches Gewicht bei 15° C.****1. Bei flüssigen Harzkörpern.**

Ausführung: Das spez. Gewicht des betr. Balsams wird nach der altbekannten Methode mit der Mohr - Westphalschen Wage direkt bestimmt.

Beispiel: Balsame wie Mekka-, Kopaiva-, Perubalsam.

**2. Bei festen Harzkörpern.**

Ausführung: Man formt sich durch Erwärmen oder Schmelzen wie bei der Bestimmung des spez. Gewichtes des Wachses einen kleinen Kegel des Harzes — wobei zu vermeiden ist, daß Luft hineinkommt — und verfährt dann folgendermaßen unter Benutzung der Mohrschen Senkwage. Man läßt das Wägeschälchen außerhalb des in einem Becherglas befindlichen Wassers von 15° C hängen, so daß nur der unterhalb des Schälchens befestigte Bügel eintaucht, bringt den Harzkegel auf das Schälchen und stellt durch Reiter das Gleichgewicht her. Ersetzt man nun den Harzkörper durch Gewichte, so erhält man das Gewicht desselben in der Luft (=  $p$ ); klemmt man hierauf den Harzkegel in den im Wasser befindlichen Bügel und bestimmt den Auftrieb (=  $v$ ), so erhält man das spez. Gewicht direkt durch Division nach der bekannten Formel

$$s = \frac{p}{v} .$$

Auch kann man sich mit Vorteil des Aero-Pyknometers bedienen oder — wie bei Kolophonium — gewisser Salzlösungen von bekanntem Gehalt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> In Rücksicht auf die meist vorhandenen flüchtigen Anteile ist es richtiger, den löslichen Anteil zu berechnen und nur den unlöslichen zu bestimmen. Dies geht am besten vermittelt des Osmoseverfahrens. Vgl. Helfenberger Annalen 1902, 33ff.

<sup>2)</sup> K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 113.

### k) Spezielle Bestimmungen, wie die des Cinnameins und der aromatischen Bestandteile und der Harzester im Perubalsam.

Ausführung (nach K. Dieterich):

$\alpha$ ) Die praktische Ausführung der Cinnameinbestimmung schließt sich direkt an diejenige des ätherunlöslichen Anteils an. Die ätherische Lösung, welche als Filtrat von der Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils resultiert, wird in einem Scheidetrichter einmal mit 20 ccm einer 2proz. Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt. Zur Lösung des Harzesters genügt es auch vollständig, einmal auszuschütteln. Die ätherische gelbe Lösung überläßt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Äther mehr wahrzunehmen ist, 12 Stunden in den Exsikkator. Man wägt nun das erstemal und nach nochmaligem 12stündigen Stehen zum zweitenmal. Das Mittel beider Zahlen, wie sie die Wägungen nach 12 und 24 Stunden ergeben, ist als Gehalt an Cinnamein und aromatischen Stoffen anzugeben. Da diese Zahlen außer Cinnamein noch die anderen aromatischen Teile angeben, liegen sie höher als nach folgender Methode:

$\beta$ ) Man verfährt wie bei  $\alpha$ ), nur schüttelt man (nach Thoms) die Lösung des Balsams zweimal mit je 20 ccm 2proz. Lauge aus, wäscht zweimal mit Wasser nach und trocknet das ätherische Extrakt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Dampfbad. Diese Methode liefert etwas niedrigere Zahlen als  $\alpha$ ).

Außerdem die Ausführung der Cinnameinbestimmung nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs V. Ausgabe.

$\gamma$ ) Die praktische Ausführung der Harzesterbestimmung schließt sich direkt an die des Cinnameins an.

Ausführung: Zur Bestimmung des Harzesters (Zimtsäureperureisnotannolester) fällt man die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte braune alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert durch ein gewogenes Filter und wäscht unter Verwendung der Saugpumpe bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion aus. Das bei 80° C bis zum konstanten Gewicht getrocknete Harz wird auf Prozente berechnet angegeben. Außerdem ist das Verhältnis vom Harzester zum Cinnamein zu berechnen.

Beispiel: Perubalsam.

### l) Identitätsreaktionen.

Diese werden entweder durch die Bestimmung der S.-Z., E.-Z. und V.-Z. bewerkstelligt oder auf qualitativem Wege durch das physikalische und sonstige chemische Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagenzien; evtl. für die officinellen Balsame und Harze unter Zugrundelegung der Vorschriften des Deutschen Arzneibuchs V. Ausgabe.

### m) Acetyl-, Carbonyl- und Methylzahlen.

#### 1. Acetylzahl. (A.-Z.)

Ausführung: Die Acetylierung selbst wird so vorgenommen, daß das betreffende Harz mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat am Rückflußkühler bis zur

völligen Lösung gekocht wird. Wo die Lösung nicht ganz erfolgt, wird so lange erwärmt, als sichtbar noch eine Abnahme der unlöslichen Produkte erfolgt. Die Lösung selbst wird in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Produkt gesammelt und so lange mit heißem Wasser ausgezogen und ausgekocht, bis alle freie Essigsäure vollständig entfernt ist. Ebenso werden die unlöslichen Rückstände von Dammar und Kopal behandelt. Die erhaltenen Acetylprodukte werden dann wie gewöhnliche Harze behandelt, d. h. in Alkohol gelöst und durch direkte Titration die Säurezahl bestimmt. Die Verseifungszahl wird durch Kochen des Acetylproduktes mit alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge —  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler — festgestellt und durch Subtraktion dieser Acetyl-Säurezahl von der Acetyl-Verseifungszahl die eigentliche „Acetyl-(Ester-)Zahl“ erhalten.

Beispiel: Terpentin, Kolophon, Sandarak, Dammar, Kopal usw.

### 2. Carbonylzahl. (C.-Z.) nach Kitt:

Ausführung: Zur Bestimmung der Carbonylzahl verfährt man so, daß man die zu untersuchende Substanz mit essigsauerm Natron und einer genau gemessenen Menge salzsaurem Phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung erwärmt. Der Überschuß und die an der Reaktion nicht beteiligte Menge des Hydrazinsalzes werden zurückgemessen, indem man durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung den Stickstoff abspaltet und im Meßrohr auffängt. Die Carbonylzahl — die Prozente Carbonylsauerstoff der angewandten Substanz — ergibt sich aus der Formel:  $\%: O = V - V_0 \frac{0,07178}{S}$ , wobei  $V - V_0$  die Differenz der auf  $0^\circ$  und 760 mm reduzierten Stickstoffvolumina und  $S$  das Gewicht der angewendeten Substanz in Grammen bedeuten.

Beispiel: Sandarak, Elemi, Kolophon, Kopal, Akaroid usw.

### 3. Methylzahl. (M.-Z.-) nach Gregor:

Ausführung: Im allgemeinen beruht die Methode auf dem Zeisel'schen Verfahren, indem vermittelst Jodwasserstoffsäure die vorhandenen Methoxylgruppen als Methyljodid abgespalten werden. Letzteres wird wieder durch Silbernitrat als Jodsilber bestimmt und berechnet. Ausführliche Methode: Österreichische Chem.-Ztg. 1898, Nr. 8 und 9.

Beispiel: Fast alle Harze.

## n) Untersuchung der Harzsäuren und Harzalkohole

(nach K. Dieterich).

Ausführung: Die Verseifungsprodukte der Harzkörper, wie sie genau nach obigen Verseifungsmethoden (c 1 und 2) erhalten werden, werden mit Säure zersetzt, ausgewaschen und dann getrocknet. Die so erhaltenen Resinotannole einerseits — bei esterhaltigen Harzen — und Harzsäuren andererseits — bei esterfreien Harzen — werden qualitativ und quantitativ untersucht, d. h. ihre Lösungsverhältnisse, Säure-, Ester- und Verseifungszahlen bestimmt.

Beispiel: Balsame, Benzoe, Kolophon, Dammar, Kopal usw.

### o) Qualitative Reaktionen.

Die wichtigsten qualitativen Reaktionen, wie die vielen gebräuchlichen auf Kolophon, die verschiedenen bei den Balsamen, die auf Galbanum im Ammoniacum, die gebräuchlichsten des Arzneibuchs, wie bei Perubalsam, werden in der zweiten Abteilung bei den Grenzwerten und Anforderungen, soweit zweckentsprechend, mit aufgeführt und sind als Ergänzung brauchbar.

## B. Grenzwerte und Anforderungen.

Es sei vorausgeschickt, daß die hier angeführten „Grenzwerte“ das repräsentieren, was die zahlreichen Untersuchungen von Williams, Kremel, von Schmidt und Erban, Gehe & Co., Beckurts und Brüche, E. Dieterich, K. Dieterich, Tschirch, Winterfeld und Marcusson u. a. m. im Laufe der Jahre ergeben haben. Diese Grenzwerte<sup>1)</sup> — abgerundet angegeben — sollen keine durchaus sicheren Anhaltspunkte für die Reinheit und Güte der Harzprodukte darstellen, sondern nur zeigen, in welchen Grenzen sich nach den verschiedenen Methoden die jetzt gebräuchlichen Konstanten bewegen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen nach dem heutigen Stand und den jetzigen Erfahrungen den Anforderungen, welche man mit einiger Sicherheit an die betreffenden Harzkörper zu stellen berechtigt ist. Von den zahlreichen Harzkörpern konnten an diesem Platz, schon in Rücksicht auf letzteren, natürlich nur die gebräuchlichsten und wichtigsten Balsame, Harze und Gummiharze Platz finden. Es sei für eingehende spezielle Untersuchungen nochmals auf die eingangs der Abhandlung Harze angeführten beiden Werke von Tschirch und von K. Dieterich verwiesen. Als spezielles Organ für die Harzindustrie sei die „Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie“, redigiert von Dr. Allen-Hamburg, besonders empfohlen.

### I. Balsame.

#### Kopaivabalsam.

##### 1. Maracaibo.

S.-Z. d <sup>2)</sup> (nach a 1 α <sup>3)</sup> ) . . . . .	75 bis 100	Löslichkeit:	Äther . . . . .	} voll-				
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	0,5 „ 8		Chloroform . . . . .		} ständig			
V.-Z. h. ( „ c 1 α ) . . . . .	80 „ 100		Petroläther . . . . .			} löslich		
V.-Z. k. ( „ c 2 α ) . . . . .	80 „ 90		Terpentinöl . . . . .				} nur teilweise	
Spez. Gewicht . . . . .	0,96 „ 0,99		Schwefelkohlenstoff					} löslich
Methylzahl (nach m 3) . . . . .	0		Alkohol 90% . . . . .					
		Essigäther . . . . .						

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: „Über die Herkunft und die Veränderlichkeit technisch und medizinisch wichtiger Harzprodukte“. Chem. Revue 1904, 96ff. und Chem. Revue 1909, Heft 6, speziell über Säurezahlen.

<sup>2)</sup> Betreffs dieser Bezeichnungen s. S. 703.

<sup>3)</sup> Die Buchstaben und Zahlen bedeuten die in Abteilung I: Methoden angegebenen Ausführungsbestimmungen, die zwar schon aus den Abkürzungen S.-Z. d., S.-Z. ind. usw. ersichtlich, aber der Bequemlichkeit wegen noch extra hinzugesetzt worden sind.

**2. Para (Maranham).**

S.-Z. d. (nach a 1 $\alpha$ ) . . . . .	25	bis	65	Löslichkeit:
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	2	„	18	
V.-Z. h. ( „ c 1 $\alpha$ ) . . . . .	30	„	70	
V.-Z. k. ( „ c 2 $\alpha$ ) . . . . .	30	„	60	
Spez. Gewicht . . . . .	0,91	„	0,99	
				Äther . . . . . } vollständig
				Chloroform . . . . . } löslich
				Benzol . . . . . }
				Terpentinöl . . . . . } nur
				Alkohol 90% . . . . . } teilweise
				Essigäther . . . . . } löslich
				Petroläther . . . . . }
				Schwefelkohlenstoff }

**3. Ostindicum (Gurjunbalsam).**

S. Z. d. (nach a 1 $\alpha$ ) . . . . .	5	bis	20	Löslichkeit:
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	1	„	15	
V.-Z. h. ( „ c 1 $\alpha$ ) . . . . .	8	„	20	
V.-Z. k. ( „ c 2 $\alpha$ ) . . . . .	10	„	25	
Spez. Gewicht . . . . .	0,955	„	0,980	
				Alkohol 90% . . . . . } vollständig
				Chloroform . . . . . } löslich
				Essigäther . . . . . }
				Benzol . . . . . } nur
				Terpentinöl . . . . . } teilweise
				Äther . . . . . } löslich
				Petroläther . . . . . }
				Schwefelkohlenstoff }

**Perubalsam<sup>1)</sup>.**

S.-Z. d. (nach a 1 $\alpha$ ) . . . . .	40	bis	80	Löslichkeit:
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	140	„	200	
V.-Z. h. ( „ c 1 $\alpha$ ) . . . . .	220	„	260	
V.-Z. k. ( „ c 2 $\alpha$ ) . . . . .	240	„	270	
M.-Z. ( „ m 3 ) . . . . .	14,4	„	22,6	
Cinnamein ( „ k $\alpha$ ) . . . . .	65	„	77%	
Cinnamein ( „ k $\beta$ ) . . . . .	60	„	61 „	
Harzester ( „ k $\gamma$ ) . . . . .	19	„	28 „	
V.-Z. h. vom				
Cinnamein ( „ c 1 $\alpha$ ) . . . . .	240			
Spez. Gewicht . . . . .	1,138	„	1,148	
				Essigäther . . . . . } löslich
				Alkohol 90% fast ganz löslich
				Äther . . . . . 92 bis 98% löslich
				Benzol . . . . . 94 „ 98% „
				Petroläther 66 „ 68% „
				Terpentinöl 85 „ 89% „
				Schwefelkohlenstoff 86 bis 88% löslich

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

In Anbetracht der vielen im Handel befindlichen Kunstbalsame mögen noch folgende Reaktionen hier Platz finden:

**1. Zonenreaktion nach K. Dieterich:**

Wenn man 0,5 g Balsam in Äther löst, von dem ätherunlöslichen Rückstand abfiltriert, die Ätherlösung mit 2proz. Natronlauge mehrere Male ausschüttelt, die ätherische Lösung, welche das Cinnamein enthält, abtrennt, die Natronlauge, welche den Harzester gelöst enthalten, vereinigt und mit Salzsäure zersetzt, wieder mit Äther ausschüttelt, so erhält man im Äther die Anteile, welche den Harzester enthalten. Wenn man in einem engen Reagenzrohr ungefähr 2 bis 3 ccm dieser ätherischen Harzesterlösung vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unter Schiefhalten des Glases und langsamem Einlaufenlassen der Schwefelsäure an der Glaswandung unterschichtet, das Glas vor-

<sup>1)</sup> K. Dieterich-Helfenberg: „Über künstliche und synthetische Harzprodukte“, Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 18, 135, 251; 1908 und derselbe: Kunstbalsam und echter Perubalsam, Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 23, 622; 1913.

sichtig wieder gerade richtet, so bemerkt man, daß an der Berührungsfläche von Schwefelsäure und Äther die hierbei gebildete Schicht von Äthylschwefelsäure und Isäthionsäure bei Kunstbalsamen eine prachtvoll grüne Farbe annimmt. Fügt man nun wiederum unter Schiefhalten des Reagenzglases ganz vorsichtig durch Einlaufenlassen an der Glaswandung Salzsäure hinzu, so wird die grüne Zone von der Schwefelsäure und Schwefelsäurezone abgehoben; man erhält unten die rote Schwefelsäurezone, hierauf kommt die farblose Salzsäure, dann die grüne Zone und darüber die Ätherschicht. Diese „Zonenreaktion“, wie K. Dieterich sie nennt, ist für das Perugen (Kunst-Perubalsam) charakteristisch; bei reinem Perubalsam ist diese Zone braunrot bis dunkelschmutziggelblich.

### 2. Salpetersäureprobe

(empfohlen von Fromme, Caesar und Loretz):

2 g Perubalsam werden mit 10 g Petroläther ausgeschüttelt, abfiltriert und in einer mit Schwefelsäure und Wasser gereinigten Schale abgedunstet und 10 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten werden 5 Tropfen Salpetersäure von 1,38 spez. Gewicht zugesetzt.

Echte Balsame färben sich, so behandelt, sofort goldgelb, nach längerem Stehen dunkelgelb, synthetische, künstliche Perubalsame, Perugen färben sich bei dieser Behandlung sofort orange gelb, dunkelbraun bis blaugrün, nach längerem Stehen gelb, schwarzbraun bis braun.

### 3. Farbreaktion

nach Apoth. Karl Müller zum Nachweis echten Perubalsams:

Man schüttelt einige Tropfen Perubalsam mit ungefähr 5 ccm Petroläther gründlich durch, gießt etwa die Hälfte ab und mischt 5 ccm Äther und ferner ganz vorsichtig unter jedesmaligem starken Schütteln immer einige Tropfen Schwefelsäure (im ganzen nicht mehr als 10 bis 15 Tropfen) hinzu.

Echte Balsame des Handels geben bei dieser Behandlung eine sehr schöne veilchen- bis kornblumenblaue Farbreaktion, die in der untenstehenden Schwefelsäure zum Ausdruck kommt und an Intensität zunimmt. Fügt man die Schwefelsäure auf einmal hinzu, so wird die Reaktion zu heftig und die Farbe rotviolett. Kunstbalsame geben meist gar keine oder ganz anders geartete Farbennuancen, die mit denen des echten Balsams nicht zu verwechseln sind.

Bei Benutzung des Cinnameins, auf welches diese Reaktion zurückzuführen ist, verfährt man so, daß man das nach dem D. A. V. isolierte Cinnamin in Äther löst, gleichviel Petroläther und dann wieder Äther so lange zusetzt, bis die Mischung klar wird. Setzt man nun tropfenweise Schwefelsäure hinzu, schüttelt nach jedem Tropfen gut durch, so erhält man die bereits beschriebene blaue Farbreaktion noch intensiver als beim Balsam selbst. Während schweflige Säure auf die Reaktion kaum oder nur wenig einzuwirken scheint, dürften Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsperoxyd dieselbe mehr oder minder beeinflussen.

Im Anschluß an diese drei qualitativen Farbenreaktionen seien noch einige Werte über Kunstbalsame wiedergegeben:

	Synthetischer Balsam	Perugen		Künstlicher Balsam	
		alt	frisch	alt	frisch
Spez. Gewicht . . . . .	1,165	1,151	1,143	—	1,119
Säurezahl (ind.) . . . . .	63,20	75,04	58,08!	53,68!	66,07
Verseifungszahl (heiß) . . . . .	245,23	205,03—205,50	223,44—232,52	195,89!	201,49!
Jodzahl . . . . .	12,78—13,20	21,74—22,09	23,42	33,44—33,67!	20,84—21,20
Cinnamein . . . . . %	63,59—63,74	65,50—66,36	—	76,13—76,58	—
Verseifungszahl (heiß) vom Cinnamein . . . . .	249,67	217,81	—	195,33	—
Jodzahl vom Cinnamein . . . . .	1,30—1,49	—	10,60—10,74	26,49—27,50	—
Harzester . . . . . %	17,10	25,80	—	13,50	—
Ätherunlös. Anteil %	6,40	3,61	—	1,16	—

Zum Schluß seien in einer besonderen Tabelle noch einige Werte von Mischungen von echtem Perubalsam mit Kunstbalsam aufgeführt:

	Echter Balsam mit		
	25 % synthetischem Balsam	25 % künstlichem Balsam	25 % Perugen
Säurezahl (ind.) . . . . .	68,34	67,43	73,27
Verseifungszahl (heiß) . . . . .	253,12	247,97	245,71
Jodzahl . . . . .	20,24	22,38	22,69
Cinnamein . . . . . %	60,95	60,90	59,06
Verseifungszahl (heiß) vom Cinnamein . . . . .	243,08	241,69	243,70
Jodzahl vom Cinnamein . . . . .	9,97	12,68	8,47.

## II. Harze.

### Bernstein.

S.-Z. d. (nach a 1 $\beta$ ) 15 bis 35	Löslichkeit.	
S.-Z. d. t. ( „ a 3 ) 26,7 „ 33,1	geschmolzen	naturell
E.-Z. ( „ b ) 71 „ 91	Alkohol . . . fast unlösl.	fast unlösl.
V.-Z. h. ( „ c 1 $\beta$ ) 86 „ 145	Äther . . . . teilw. lösl.	„ „
Wassergehalt . . . . . 1%	Methylalkohol fast unlösl.	„ „
Aschegehalt . . . . . 0,2 „ 0,3%	Amylalkohol . teilw. lösl.	„ „
	Benzol . . . fast ganz lösl.	„ „
	Petroläther . fast unlösl.	„ „
	Aceton . . . „ „	unlöslich
	Eisessig . . . teilw. lösl.	„
	Chloroform . „ „	„ „
	Schwefelkohlenstoff . . . fast ganz lösl.	teilw. lösl.
	Terpentinöl . „ „	„ „

Kopal ist die hauptsächlichste Verwechslung des Bernsteins, ersterer ist in Cajeputöl löslich, letzterer unlöslich. Beim Verbrennen schwärzt der Bernstein feuchtes Bleizuckerpapier, Kopal nicht. Verfälschungen und Kunstprodukte aus Kolophon usw. sind durch die Löslichkeit in Alkohol und die hohen Säurezahlen erkenntlich.

**Benzoe.****1. Siam.**

S.-Z. d. (nach a 1 $\beta$ )	120	bis	170
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\delta$ )	140	„	170
E.-Z. ( „ b )	35	„	75
V.-Z. h. ( „ c 1 $\beta$ )	170	„	210
V.-Z. k. ( „ c 2 $\alpha$ )	220	„	240
Aschegehalt . . . . .	0,2	„	1,5%
M.-Z. (nach m 3) . . . . .	28,5	„	43,5

Soll bis auf geringe Rückstände (höchstens 5% Pflanzenteile) in Alkohol löslich sein.

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

**2. Sumatra.**

S.-Z. d. (nach a 1 $\beta$ )	95	bis	190
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\delta$ )	100	„	130
E.-Z. ( „ b )	30	„	175
V.-Z. h. ( „ c 1 $\beta$ )	155	„	270
V.-Z. k. ( „ c 2 $\alpha$ )	180	„	230
Wassergehalt . . . . .	4	„	9%
Aschegehalt . . . . .	0,2	„	1,5%
M.-Z. (nach m 3) . . . . .	13	„	25,5

Die Sumatrabenzoe soll mindestens 70 bis 80% in Alkohol lösliche Anteile haben.

**Kolophonium.**

S.-Z. d. (nach a 1 $\alpha$ ) . . . . .	145	bis	180
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\alpha$ ) . . . . .	145	„	185
Spez. Gewicht . . . . .	1,045	„	1,085
Wassergehalt . . . . .	0,0	„	0,5%
Aschegehalt . . . . .	0,02	„	1,2
Acetyl- (nach m 1) {	S.-Z. 155,82	„	155,84
	E.-Z. 92,12	„	95,37
	V.-Z. 251,21	„	274,94
C.-Z. ( „ m 2) . . . . .	0,54	„	0,56
M.-Z. ( „ m 3) . . . . .			0

In Essigsäure gelöst, gibt das Kolophon mit Schwefelsäure eine schöne rote Farbenreaktion.

**Löslichkeit:**

Alkohol . . . . .	} vollständig löslich
Terpentinöl . . . . .	
Ätherische Öle . . . . .	
Aceton . . . . .	
Äther . . . . .	
Chloroform . . . . .	
Methylalkohol . . . . .	
Amylalkohol . . . . .	
Essigäther . . . . .	
Benzol . . . . .	
Schwefelkohlenstoff	} teilweise löslich
Benzin . . . . .	
Petroleum . . . . .	
Petroläther . . . . .	

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

**Kopal (Zanzibar).**

S.-Z. d. (nach a 1 $\alpha$ ) . . . . .	35	bis	95
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\alpha$ ) . . . . .	60	„	65
S.-Z. d. t. ( „ a 3 ) . . . . .			72,4
Wassergehalt . . . . .	0,5	bis	2,5%
Aschegehalt . . . . .	0,25	„	2,0

Acetyl- (nach m 1) {	S.-Z. . . . .	77,71	} vom löslichen Anteil
	E.-Z. . . . .	125,58	
	V.-Z. . . . .	203,29	
Acetyl- ( „ m 1) {	S.-Z. . . . .	210,10 bis 221,14	} vom unlöslichen Anteil
	E.-Z. . . . .	84,80 „ 111,17	
	V.-Z. . . . .	203,94 „ 231,27	
C.-Z. (nach m 2) . . . . .		0,61	

**Löslichkeit:**

	natürlicher	geschälter
Alkohol . . . . .	unlöslich	fast löslich
Äther . . . . .	teilweise löslich	teilweise löslich
Methylalkohol . . . . .	unlöslich	unlöslich
Amylalkohol . . . . .	wenig löslich	teilweise löslich
Benzol . . . . .	teilweise löslich	fast ganz löslich
Petroläther . . . . .	unlöslich	unlöslich
Aceton . . . . .	„	fast löslich

	natürlicher	geschälter
Eisessig . . . . .	teilweise löslich	teilweise löslich
Chloroform . . . . .	„	„
Schwefelkohlenstoff . . . . .	unlöslich	fast löslich
Terpentinöl . . . . .	teilweise löslich	„
Cajeputöl . . . . .	völlig löslich	völlig löslich
80 proz. Chloralhydratlösung . . . . .	unlöslich	unlöslich

**Dammar.**

S.-Z. d. (nach a 1 α) . . . . .	20	bis 35
S.-Z. d. t. ( „ a 3 ) . . . . .		24,8
S.-Z. ind. ( „ a 2 α ) . . . . .	20	bis 30
Wassergehalt . . . . .		0,1 „ 1%
Aschegehalt . . . . .		0,01 „ 0,1%
Acetyl- (nach m 1) {	S.-Z. . . . .	50,52 „ 51,80
	E.-Z. . . . .	81,56 „ 83,06
	V.-Z. . . . .	132,08 „ 134,86

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

Löslichkeit (durch Osmoseverfahren bestimmt):

a) ungeschmolzen: % unlösliche Anteile.		b) geschmolzen: % unlösliche Anteile.	
Benzol . . . . .	1,00	Benzol . . . . .	0,00
Benzin . . . . .	2,39	Benzin . . . . .	0,00
Petroläther . . . . .	8,71	Petroläther . . . . .	13,46
Petroleum . . . . .	25,28	Petroleum . . . . .	27,36
Terpentinöl . . . . .	1,57	Terpentinöl . . . . .	0,00
Alkohol 96% . . . . .	16,47	Alkohol 96% . . . . .	17,56
Äther . . . . .	2,00	Äther . . . . .	0,00
Chloroform . . . . .	0,00	Chloroform . . . . .	0,00
Spiritus 90% . . . . .	20,88	Spiritus 90% . . . . .	21,77
Aceton . . . . .	14,29	Aceton . . . . .	11,45
Amylalkohol . . . . .	29,38	Amylalkohol . . . . .	9,01
Methylalkohol . . . . .	21,20	Methylalkohol . . . . .	21,39
Schwefelkohlenstoff . . . . .	0,00	Schwefelkohlenstoff . . . . .	0,00
Benzin } ana partes	1,20	Benzin } ana partes	0,00
Terpentinöl } „ „		Terpentinöl } „ „	
Petroläther } „ „	4,01	Petroläther } „ „	1,11
Alkohol 96% } „ „		Alkohol 96% } „ „	
Alkohol 96% } „ „	7,79	Alkohol 96% } „ „	6,76
Äther } „ „		Äther } „ „	
Chloroform } „ „	0,00	Äther } „ „	0,00
Äther } „ „		Chloroform } „ „	
Spiritus 90% } „ „		Spiritus 90% } „ „	
Äther } „ „	2,06	Äther } „ „	2,76
Benzin } „ „		Benzin } „ „	

**Guajakharz.**

S.-Z. d. (nach a 1 α) . . . . .	20 bis 45	} löslich
S.-Z. ind. ( „ a 2 α ) . . . . .	70 „ 97	
Aschegehalt . . . . .	2 „ 10%	
Acetyl- (nach m 1) {	S.-Z. 13 „ 23	
	E.-Z. 120 „ 150	
M.-Z. ( „ m 3) . . . . .	73 „ 84	} löslich
Alkohol 96% mindst. 80%		
Wasser . . . . .	3 bis 5 „	
Petroläther . . . . .	0,06 „ 10 „	
Äther . . . . .	22 „ 91 „	
Benzol . . . . .	20 „ 90 „	
Schwefel-		
kohlenstoff 12 „ 37 „		
Chloralhydratlösung 60 u. 80 proz.		
fast völlig löslich.		

**Mastix** (levantinisches).

S.-Z. d. (nach a 1 $\alpha$ ) . . .	50	bis	70		Löslichkeit:
S.-Z. d. t. ( „ a 3 ) . . .	60,2				Alkohol 96% . . .
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\alpha$ ) . . .	44	„	66		Äther . . . . .
Wassergehalt . . . . .	0,9	„	1,5%		Methylalkohol . . .
Aschegehalt . . . . .	0,1	„	0,2		Amylalkohol . . .
M.-Z. (nach m 3) . . . . .	0	„	1,9		Benzol . . . . .
					Petroläther . . . .
					Aceton . . . . .
					Eisessig . . . . .
					Chloroform . . . .
					Schwefelkohlenstoff
					Terpentinöl . . . .
					Chloralhydratlösung
					60 u. 80 proz.
					teilweise löslich.

**Resina Pini.**

S.-Z. d (nach a 1 $\alpha$ ) . . .	100	bis	160		Löslichkeit:
E.-Z. ( „ b ) . . .	10	„	30		Alkohol 90% . . .
V.-Z. h. ( „ c 1 $\alpha$ ) . . .	150	„	190		Chloroform . . . .
Verlust bei 100° C . . .	5	„	12,5%		Essigäther . . . .
Aschegehalt . . . . .			1		Benzol . . . . .
Acetyl- (nach m 1) {	S.-Z. 155,27	„	158,48		Schwefelkohlenstoff
	E.-Z. 64,38	„	75,48		Äther . . . . fast
	V.-Z. 222,86	„	230,75		Terpentinöl . . . .
					Petroläther . . . .

**Sandarak.**

S.-Z. d. (nach a 1 $\alpha$ ) . . .	95	bis	155		Löslichkeit:
S.-Z. d. t. ( „ a 3 ) . . .			137,7		Absoluter Alkohol .
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\alpha$ ) . . .	130	„	160		Äther . . . . .
Wassergehalt . . . . .	0,04	„	0,2%		Amylalkohol . . . .
Aschegehalt . . . . .	0,1	„	2		Methylalkohol . . .
Acetyl- (nach m 1) {	S.-Z. 166	„	170		Aceton . . . . .
	E.-Z. 74	„	82		Chloroform . . . .
	V.-Z. 239	„	252		Äther. Öle . . . .
C.-Z. (nach m 2) . . . . .	0,43	„	0,74		Benzol . . . . .
					Eisessig . . . . .
					Schwefelkohlenstoff
					Chloralhydratlösung
					60 proz. . . so gut
					wie unlösl.
					Petroläther . . . .

Die australischen Sorten sind in Petroläther besser löslich als der obige afrikanische Sandarak.

**Styrax.**

S.-Z. d (nach a 1 $\beta$ ) . . .	35	bis	180		Löslichkeit:
S.-Z. d ( „ a 1 $\alpha$ ) . . .	35	„	75		Alkohol 96% . . .
E.-Z. ( „ b ) . . .	70	„	185		Essigäther . . . .
V.-Z. h. ( „ c 1 $\beta$ ) . . .	130	„	250		Chloroform . . . .
V.-Z. k. ( „ c 2 $\alpha$ ) . . .	100	„	190		Äther . . . . .
Wassergehalt . . . . .	5	„	40%		Benzol . . . . .
Aschegehalt . . . . .	0,0	„	1,5%		Terpentinöl . . . .
M.-Z. (nach m 3) . . . . .	3,6	„	4,5		Schwefelkohlenstoff
					Petroläther . . . .

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

## Terpentin.

### 1. Gewöhnlicher Terpentin.

S.-Z. d. (nach a 1 $\alpha$ ) . . . . .	110	bis 145		Löslichkeit:
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	2	„ 60		Alkohol 96% . . . . .
V.-Z. h. ( „ c 1 $\alpha$ ) . . . . .	108	„ 180		Äther . . . . .
Acetyl- (nach m 1) {	S.-Z. 123	„ 126		Chloroform . . . . .
	E.-Z. 62	„ 96		Essigäther . . . . .
	V.-Z. 187	„ 217		Benzol . . . . .
C.-Z. (nach m 2) . . . . .	0,28	„ 0,57		Terpentinöl . . . . .
Dieser Terpentin erhärtet mit Kalkhydrat.				Schwefelkohlenstoff fast vollst. lösl.
				Petroläther . . . . .

### 2. Lärchen-Terpentin.

S.-Z. d. (nach a 1 $\alpha$ ) . . . . .	65	bis 100		Löslichkeit:
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	0	„ 55		Alkohol 96% . . . . .
V.-Z. h. ( „ c 1 $\alpha$ ) . . . . .	85	„ 130		Äther . . . . .
Acetyl- (nach m 1) {	S.-Z. . 70	„ 72		Methylalkohol . . . . .
	E.-Z. . 109	„ 119		Amylalkohol . . . . .
	V.-Z. . 179	„ 191		Benzol . . . . .
Dieser Terpentin erhärtet mit Kalkhydrat nicht.				Petroläther . . . . .
				Aceton . . . . .
				Eisessig . . . . .
				Chloroform . . . . .
				Essigäther . . . . .
				Schwefelkohlenstoff fast ganz lösl.
				Terpentinöl . . . . .

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

## III. Gummiharze.

### Ammoniacum.

S.-Z. d. (nach a 1 $\beta$ ) . . . . .	55	bis 135		Löslichkeit:
S.-Z. f. ( „ a 4 ) . . . . .	100	„ 200		In allen indifferenten Lösungsmitteln nur teilweise löslich. Alkohol nimmt 90%, Wasser bis 20% auf. Soll frei sein von Galbanum nach folgender Probe:
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\gamma$ ) . . . . .	80	„ 105		5 g des möglichst fein zerriebenen Ammoniakgummi kocht man in einem Schälchen mit 15 g starker Salzsäure (1,19 spez. Gewicht) eine Viertelstunde lang und filtriert dann durch ein doppeltes — vorher genäßtes — Filter. Das blanke Filtrat übersättigt man vorsichtig mit Ammoniak. Bei Anwesenheit von Galbanum zeigt dieses so behandelte Filtrat im auffallenden Licht die charakteristische blaue Fluorescenz des Umbelliferons.
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	60	„ 100		
V.-Z. h. ( „ c 1 $\beta$ ) . . . . .	145	„ 235		
G.-V.-Z. ( „ c 2 $\beta$ ) . . . . .	99	„ 155		
H.-Z. . . . .	145	„ 162		
Verlust bei 100° C . . . . .	2,0	„ 15%		
Aschegehalt . . . . .	1	„ 7,5%		
M.-Z. (nach m 3) . . . . .	8,6	„ 11		

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

**Galbanum.**

S.-Z. d. (nach a 1 $\beta$ ) . . . . .	5 bis 70	Löslichkeit: Wie bei Ammoniacum. Soll nicht über 10% Asche haben.
S.-Z. f. ( „ a 4 ) . . . . .	72 „ 115	
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\gamma$ ) . . . . .	20 „ 70	
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	50 „ 180	
V.-Z. h. ( „ c 1 $\beta$ ) . . . . .	75 „ 245	
G.-V.-Z. ( „ c 2 $\beta$ ) . . . . .	107 „ 123	
H.-Z. . . . .	115 „ 136	
Verlust bei 100° C . . . . .	1 „ 31%	
Aschegehalt . . . . .	1 „ 30 „	
M.-Z. (nach m 3) . . . . .	3,7	

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

**Myrrha.**

S.-Z. d. (nach a 1 $\beta$ ) . . . . .	60 bis 70	Löslichkeit: In allen indifferenten Lösungs- mitteln nur teilweise löslich. An Wasser soll sie im höchsten Fall 50%, an Alkohol im niedrigsten Fall 35% abgeben. Soll nicht über 7% Asche haben.
S.-Z. d. ( „ a 1 $\gamma$ ) . . . . .	20 „ 30	
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	95 „ 145	
V.-Z. h. ( „ c 1 $\beta$ ) . . . . .	159 „ 216	
V.-Z. h. ( „ c 1 $\gamma$ ) . . . . .	220 „ 230	
Aschegehalt . . . . .	1 „ 10%	
M.-Z. (nach m 3) . . . . .	3,6 „ 4,5	

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

**Olibanum.**

S.-Z. d. (nach a 1 $\beta$ ) . . . . .	45 bis 60
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\beta$ ) . . . . .	30 „ 50
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	6 „ 60
V.-Z. h. ( „ c 1 $\beta$ ) . . . . .	65 „ 120
V.-Z. h. ( „ c 1 $\gamma$ ) . . . . .	110 „ 120
C.-Z. ( „ m 2 ) . . . . .	0,36
M.-Z. ( „ m 3 ) . . . . .	5,3 bis 6,4

Löslichkeit (durch Osmoseverfahren):

a) ungeschmolzen		b) geschmolzen	
Lösungsmittel	Unlösliche Anteile %	Lösungsmittel	Unlösliche Anteile %
Benzol . . . . .	22,52	Benzol . . . . .	25,21
Benzin . . . . .	28,82	Benzin . . . . .	29,25
Petroläther . . . . .	32,54	Petroläther . . . . .	29,33
Petroleum . . . . .	31,79	Petroleum . . . . .	38,06
Terpentinöl . . . . .	22,82	Terpentinöl . . . . .	27,78
Alkohol 96% . . . . .	21,81	Alkohol 96% . . . . .	28,25
Äther . . . . .	23,72	Äther . . . . .	26,83
Chloroform . . . . .	22,28	Chloroform . . . . .	27,48
Alkohol 90% . . . . .	24,51	Alkohol 90% . . . . .	28,44
Äther . . . . .	22,87	Aceton . . . . .	27,46
Amylalkohol . . . . .	23,73	Methylalkohol . . . . .	26,87
Methylalkohol . . . . .	24,25	Schwefelkohlenstoff . . . . .	28,05
Schwefelkohlenstoff . . . . .	25,45	Benzin	} ana partes 29,18
Benzin	} ana partes 26,22	Terpentinöl	
Terpentinöl		} „ „ 22,57	Alkohol 96%
Alkohol 96%	Petroläther		
Petroläther			

a) ungeschmolzen:			b) geschmolzen:		
Lösungsmittel		Unlösliche Anteile %	Lösungsmittel		Unlösliche Anteile %
Alkohol 96%	} ana partes	24,91	Alkohol 96%	} ana partes	26,79
Äther			Äther		
Äther	} .. ..	24,39	Äther	} .. ..	26,76
Chloroform			Chloroform		
Spiritus 90%	} .. ..	23,72	Spiritus 90%	} .. ..	27,49
Äther			Äther		
Benzin			Benzin		

**Stinkasant (Asa foetida).**

S.-Z. d. (nach a 1 $\beta$ ) . . . . .	10 bis 85	Löslichkeit: Wie bei Galbanum. Soll nicht über 15% Asche haben.
S.-Z. ind. ( „ a 2 $\beta$ ) . . . . .	68 „ 76	
E.-Z. ( „ b ) . . . . .	80 „ 120	
V.-Z. h. ( „ c 1 $\beta$ ) . . . . .	120 „ 185	
V.-Z. h. ( „ c 1 $\gamma$ ) . . . . .	120 „ 185	
Aschegehalt . . . . .	1,5 „ 10%	
M.-Z. (nach m 3) . . . . .	6,9 „ 18	
C.-Z. ( „ m 2) . . . . .	0,20	

Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V, s. d.

Einen Gesamtüberblick über alle die Harzkörper, welche botanisch, chemisch, pharmakognostisch untersucht sind, gibt nach dem neuesten Stand der Wissenschaft die Abteilung Harze des neuen „Biochemischen Lexikons“ von Prof. Dr. Abderhalden. In dieser Abteilung habe ich in gedrängter Lexikonkurze alle nur überhaupt in Betracht kommenden Harzkörper vereinigt und auch die einschlägige Literatur beigelegt. Zur Ergänzung obiger kurzer Abhandlung möchte ich also auf das genannte „Biochemische Lexikon“ noch besonders verweisen.

# Drogen und galenische Präparate<sup>1)</sup>.

Von

Professor Dr. Karl Dieterich †, Helfenberg,

Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg Akt.-Ges. vorm. E. Dieterich,  
Privatdozent für Pharmakochemie an der Tierärztlichen Hochschule zu  
Dresden.

Wie bekannt, bezeichnet man als „eigentliche Drogen<sup>2)</sup>“ alle diejenigen Rohprodukte, welche getrocknete Pflanzenteile oder Pflanzenextrakte darstellen und als Ausgangsmaterial verschiedener wichtiger, jetzt in der Technik und in der Großindustrie hergestellter pharmazeutisch-medizinischer Zubereitungen und Präparate dienen. Daß die Drogen nur mehr als sekundäre, ja tertiäre und quartäre Produkte in die Hände der Fabrikanten kommen, liegt in den bei der Gewinnung stets stattfindenden, zum Teil unbeabsichtigten, zum Teil beabsichtigten chemischen Vorgängen<sup>3)</sup>. Die weitere Folge hiervon ist, daß die Drogen stets — schon in Rücksicht auf die verschiedene Bodenbeschaffenheit — wechselnd zusammengesetzt und somit Untersuchungsmethoden für ihre Zusammensetzung und Wertbestimmung notwendig geworden sind. Ebenso wie bei den Harzen, so sind auch hier die durch die Untersuchungsmethoden resultierenden Werte nur durch Grenzzahlen nach oben und unten auszudrücken. Wenn auch die Pharmakochemie große Fortschritte zu verzeichnen hat, so sind wir doch bei vielen Drogen noch nicht einmal soweit, ihre Bestandteile — wirksame und unwirksame — zu kennen, geschweige ihre wirksamen Prinzipien quantitativ bestimmen zu können. Selbst dort, wo wir, wie bei den alkaloidhaltigen Drogen, die Alkaloide kennen und quantitativ bestimmen können, muß bedacht und in Erwägung gezogen werden, daß ein gewisser Gehalt, z. B. an Alkaloid, allein noch keine Gewährleistung für die gute Beschaffenheit und Reinheit der Droge ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den aus den Drogen hergestellten „galenischen Präparaten“, für die wir aber zahlreiche andere analytische Anhaltspunkte aus der Praxis gewonnen haben. Nicht ausgeschlossen wurden an dieser Stelle

<sup>1)</sup> Das neue D. A. V sagt für galenische Präparate „pharmazeutische Zubereitungen“.

<sup>2)</sup> Die Schreibweise „Droge“, nicht „Drogue“ ist die einzig richtige; vgl. Note 3.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu K. Dieterich, „Über die chemischen Vorgänge bei der Gewinnung der Drogen“, Helfenberger Annalen 1896, 9 bis 20.

die Drogen im „weiteren Sinn“ (nicht pflanzlichen Ursprungs) und die Drogen und Präparate, welche im Deutschen Arzneibuch eine ausführliche quantitative Prüfung erfahren, obgleich auch die Beurteilung derselben vom pharmazeutisch-technischen Standpunkt als mit ersterem übereinstimmend bezeichnet werden kann. Ausgeschlossen wurden von Drogen im weiteren Sinn (richtiger als Rohstoffe zu bezeichnen) die Fette, Öle, Wachse, Paraffine, Ceresine, da dieselben in diesem Werk an anderer Stelle ausführlich behandelt sind.

Von den zahlreichen Drogen, welche heute technisch im Großbetrieb verarbeitet werden, konnten natürlich in Rücksicht auf den Platz nur die wichtigsten aufgenommen werden. Die bisher erhaltenen Grenzwerte und Anforderungen entsprechen den Erfahrungen, welche in zahlreichen Werken der pharmazeutischen Chemie und Pharmakochemie niedergelegt sind<sup>1)</sup>.

## A. Drogen.

### Catechu Gambir — Katechu

(nach K. Dieterich u. d. D. A. V).

a) Identitätsreaktion. Versetzt man 3 g Gambir mit 25 ccm wässriger n-Kalilauge, 100 ccm Wasser und 50 ccm Benzin vom spez. Gewicht 0,700 bei 15° C und schüttelt einige Male im Scheidetrichter um, so zeigt nach Trennung beider Schichten das Benzin im auffallenden Lichte eine mit der Einwirkungsdauer der Lauge zunehmende intensiv grüne Fluorescenz (Gambirfluorescin).

Versetzt man die verdünnte weingeistige Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine intensiv grüne länger bleibende Färbung ein.

b) Pflanzenrückstände. Kocht man 20 Teile Gambir mit 200 Teilen Weingeist völlig aus, so darf der bei 100° C getrocknete Rückstand nicht mehr als 6 Teile = 30% betragen.

c) Aschebestimmung. 1 g Gambir verascht man vorsichtig und glüht solange, bis nach dem Erkalten im Exsikkator konstantes Gewicht eingetreten ist. Die Asche darf 6% nicht überschreiten.

d) Prüfung nach dem D. A. V.

Grenzwerte:

Pflanzliche Rückstände . . . . .	höchstens 30%
Asche . . . . .	„ 6„

Anforderungen: Soll obige sub a) angegebene Reaktion zeigen, obigen Grenzwerten und dem D. A. V entsprechen.

<sup>1)</sup> Eugen Dieterich, I. Dezennium d. Helfenberger Annalen (Jul. Springer). — Karl Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 und 1897, weiterhin 1900, 1901, 1902, 1903, 1904 u. 1905 weiterhin: „Wertbestimmung der galenischen Präparate“, Pharm. Zentralhalle 1909, Nr. 25 u. 36. — E. Schmidt, Pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (Fr. Vieweg & Sohn). — H. Beckurts, Analytische Chemie f. Apoth. (Ferd. Enke). — Fischer-Hartwich-Kommentar zum D. A. IV. — Fischer-Hartwich, Handbuch der pharm. Praxis. — Schneider-Süß, Jehn-Crato, Handkommentar zum D. A. IV. — Geschäftsberichte von E. Merck, Gehe und Co., und Caesar und Loretz. — O. Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

**Catechu Pegu — Katechu**

(nach K. Dieterich u. d. D. A. V).

a) Identitätsreaktion. Versetzt man Pegu-Catechu in verdünnter weingeistiger Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine rasch in braun übergehende Grünfärbung und ein mit Alkalien blauviolett werdender Niederschlag auf.

Die Fluoreszenzreaktion des Gambir zeigt Pegu-Catechu nicht.

b) Pflanzenrückstände. Die Pflanzenrückstände, nach dem oben unter Gambir angegebenen Verfahren bestimmt, dürfen 30% nicht übersteigen.

c) Aschebestimmung. Wie oben unter Gambir angegeben, ausgeführt, gebe Pegu-Catechu nicht mehr als 6% Asche.

d) Prüfung nach dem D. A. V.

Grenzwerte:

Pflanzliche Rückstände . . . . .	höchstens 30%
Asche . . . . .	„ 6,,

Anforderungen: Soll die Gambirreaktion nicht geben, im übrigen obigen Grenzwerten und dem D. A. V entsprechen.

**Colla Piscium, Ichthyocolla — Hausenblase**

(nach K. Dieterich).

a) Vorbereitung des Materials. Diejenigen Hausenblasen, welche eine Zerkleinerung mit der Hand unter Verwendung von Schere, Messer usw. zulassen, werden in  $\frac{1}{2}$  cm breite Streifen, und diese wieder in  $\frac{1}{2}$  cm große Quadrate geschnitten. Diejenigen Hausenblasen, welche sehr hart sind und auf diese Weise nicht zerkleinert werden können, werden am besten auf einer Mühle in ein Pulver verwandelt, welches möglichst grob ist, da bei der Herstellung eines feineren oder gar feinen Pulvers die spätere Filtration außerordentlich erschwert wird.

b) Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes. Ungefähr 5 g der wie oben zerkleinerten Fischblasen werden im Trockenschrank bei 100 bis 105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

c) Bestimmung des Aschegehaltes. Die von der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes verbleibenden, vollkommen ausgetrockneten Fischblasen werden unter Verwendung einer kleinen Flamme unter einem gut funktionierenden Abzug solange erhitzt, bis das Ausstoßen der dicken Dämpfe, welche nach verbranntem Horn riechen, und das starke Aufblähen des Untersuchungsmaterials aufgehört haben. Auch muß möglichst vermieden werden, daß die Hausenblase selbst anbrennt, damit nach einer gewissen Zeit eine verhältnismäßig leicht verbrennliche braunschwarze Kohle zurückbleibt, die dann bei Verwendung einer größeren Flamme unter evtl. einmaligem Befeuchten mit Wasser vollkommen und schnell zu einer hellbraunen Asche verbrannt werden kann.

Der Aschegehalt soll nach den Anforderungen des Ergänzungsbandes zum D. A. V, 4. Ausg. 1,5% nicht übersteigen.

d) Bestimmung des Kaliumcarbonatgehaltes in der Asche: Der bei der Aschebestimmung verbleibende Glührückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, auf ein kleines glattes Filter gebracht und hier mit etwa 75 bis 100 ccm siedendem, destillierten Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit ein wenig Tropäolin oder Methylorange versetzt und mit  $\frac{1}{10}$  n-HCl titriert. Man berechnet dann auf Kaliumcarbonat in der Substanz oder in 100 Asche.

e) Bestimmung der in siedendem Wasser löslichen und unlöslichen Anteile. 10 g der zerkleinerten Hausenblasen werden, da Bechergläser ausgeschlossen sind, in einem hohen Emailtopf (am besten eignen sich Emailtermensuren mit Ausguß mit innen tadellos erhaltener Emaille) mit etwa 500 g kaltem Wasser übergossen und auf einem Dampf- oder Wasserbad solange stehengelassen, bis die Hausenblase größtenteils schwimmt und dadurch ein späteres Anbrennen auf dem Boden des Emailtopfes ausgeschlossen ist.

Hierauf wird auf freier Flamme zum Sieden erhitzt und solange gekocht, bis das zuerst auftretende, überaus heftige Schäumen aufgehört bzw. nachgelassen hat. Der Schaum setzt sich, vermischt mit den in der Hausenblase befindlichen Unreinigkeiten, beim Abdampfen sehr fest an die Gefäßwandung an. Ist dies geschehen, werden 400 ccm heißes destilliertes Wasser zugesetzt und auf freier Flamme auf etwa 300 ccm eingedampft. Hausenblasenstückchen, die sich etwa an der Gefäßwandung ansetzen, werden von Zeit zu Zeit immer wieder mittels Glasstabes in die siedende Flüssigkeit hinabgestoßen. Man nimmt hierauf vom Feuer, stellt auf ein Dampfbad und läßt gut absetzen; hierauf wird möglichst vollständig in einen graduierten Literkolben dekantiert. Nun werden von neuem etwa 800 g siedendes Wasser aufgegossen, wieder über freier Flamme erhitzt, jetzt aber bis auf etwa 200 g eingedampft; man läßt absetzen und dekantiert. Dies wird im ganzen 3- bis 4 mal wiederholt, so daß etwa  $\frac{9}{10}$  des Literkolbens gefüllt sind. Der Literkolben bleibt, besonders in warmer Jahreszeit, während der ganzen Prozedur in einem Dampf- oder Wasserbad heiß stehen, um ein Verderben der Hausenblasenlösung zu verhüten. Die zum Auskochen benützte Mensur wird mittels eines mit Gummi überzogenen Glasstabes und etwas Wasser von allen anhängenden Hausenblasenteilchen gereinigt und der gesamte Rückstand schließlich ebenfalls in den Literkolben gespült. Man kühlt auf 15° C ab, füllt bis zur Marke auf, schüttelt tüchtig durch und filtriert. Von dem meistens schwach oder stärker opalisierenden Filtrat werden 50 bis 100 ccm in gewogener Schale eingedampft, ebenfalls bei 100 bis 105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und der Rückstand auf Prozente der in siedendem Wasser löslichen Anteile umgerechnet. Die Summe dieser Prozente und derjenigen des Feuchtigkeitsgehaltes geben, von 100 subtrahiert, die Prozente der in siedendem Wasser unlöslichen Anteile der Hausenblase.

f) Quellungs- und Gelatinierfähigkeit. Zur Bestimmung der Quellungs- und Gelatinierfähigkeit werden 10 g der Fischblase ebenfalls in einer tarierten emaillierten Litermensur mit 800 g heißem Wasser übergossen und unter

häufigem Umrühren mit einem gleich mitgewogenen Glasstab im Dampfbad bis auf etwa 510 g eingedampft. Ist nach völligem Erkalten kein Gelatinieren eingetreten, so dampft man noch 50 bis 100 g Wasser im Dampfbad ab und läßt wieder erkalten. Ist auf diese Weise der Punkt ermittelt, bei dem sich noch eine Gallerte bildet, so wird das Ganze gewogen.

Wird das Gewicht z. B. zu 370 g festgestellt, so beträgt die Gelatinierfähigkeit noch 1 : 36 oder die Quellungsahl ist 36.

Da nach angestellten Versuchen die Gelatinierfähigkeit durch Erhitzen über freiem Feuer zum Sieden und weiteres Eindampfen leidet, so ist hierbei nur das Dampfbad, also eine unter 100° C liegende Temperatur anzuwenden. Nach den Anforderungen des Ergänzungsbandes zum D. A. V 4. Ausg. muß die Lösung 1 : 50 beim Erkalten noch gelatinieren und darf nicht sauer reagieren.

g) Fettbestimmung. 10 g der zerkleinerten Hausenblasen werden in einer Patrone im Soxhletschen Extraktionsapparat 3 Stunden mit Äther von 0,720 spez. Gewicht extrahiert. Der Inhalt des vorher genau tarierten Extraktionskolbens wird abgedampft und kurze Zeit bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Inhalt der Patrone wird ebenfalls getrocknet und, nachdem sämtlicher Äther verdunstet ist, zur Glutinbestimmung verwendet.

h) Kollagenbestimmung. Die löslichen plus unlöslichen Anteile minus Fett ergeben den Gehalt an Kollagen.

i) Rohglutinbestimmung. Der getrocknete Patroneninhalte, welcher von der Fettbestimmung resultiert, enthält das sog. Kollagen, d. h. das reine fettfreie, leimgebende Gewebe, welches zur Glutinbestimmung wie folgt verwendet wird: In derselben Weise, wie die Bestimmung der löslichen Anteile in siedendem Wasser vorgenommen wird (vgl. e), wird der Patroneninhalte mit siedendem Wasser vollständig erschöpft. Von dem schließlich erhaltenen Filtrat werden 500 ccm = 5 g entfetteter Hausenblase, d. h. Kollagen, in einem genau gewogenen Becherglas auf etwa 50 g eingedampft; man versetzt die noch warme Lösung mit 200 bis 300 ccm abs. Alkohol, welchen man in dünnem Strahl und allmählich zusetzt, und läßt die auf diese Weise erhaltene Fällung mindestens 12 Stunden, jedenfalls solange stehen, bis die über der Fällung befindliche Flüssigkeit vollkommen geklärt ist. Zur Vorsicht wird, trotzdem das Glutin gewöhnlich als überaus zähe, weiße, an der Oberfläche weiß irisierende Masse ausfällt, durch ein kleines gewogenes Filter filtriert und das Filtrat mit dem zum Abwaschen des Glutins und Auswaschen des Filters benützten Alkohol in einer gewogenen Schale eingedampft, getrocknet und gewogen (durch Alkohol nicht fällbare Extraktivstoffe). Becherglas und Filter werden ebenfalls bei 100° getrocknet und gewogen und als Glutin berechnet.

Hierzu sei bemerkt, daß bei der technischen Darstellung des Glutins gewöhnlich vor der Entfettung auch eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure stattfindet, um die anorganischen Bestandteile zu entfernen. Es kann diese Vorschrift für die quantitative Glutinbestimmung in der

Hausenblase deshalb nicht in Anwendung kommen, weil außer den anorganischen Substanzen auch noch andere Bestandteile mit gelöst werden, und die Einwirkung der Salzsäure für analytische Zwecke eine zu starke ist. Um über die eventuellen geringen Anteile an anorganischen Substanzen Aufschluß zu erhalten, sind auch vom Glutin Aschebestimmungen vorzunehmen.

k) Bestimmung der Reaktion bzw. Säurezahl. Ergibt die Prüfung des bei der Ermittlung der löslichen Anteile gewonnenen Filtrates mit empfindlichem Lackmuspapier eine deutliche saure Reaktion, dann wird die Säurezahl der Hausenblasenlösung dergestalt bestimmt, daß man 2 g Hausenblase in einem Maßkolben von 200 ccm etwa 3 Stunden lang im Dampfbad mit 100 bis 150 ccm destilliertem Wasser erhitzt, dann über freier Flamme einmal aufkocht, erkalten läßt, auffüllt und nach dem Durchschütteln filtriert. 50 ccm des Filtrates werden mit  $\frac{1}{10}$  n-wässriger Kalilauge und Phenolphthalein bis zur Rotfärbung titriert.

l) Bestimmung der Jodabsorptionszahl<sup>1)</sup>. Da die Hausenblasen zu den Albuminoiden, also den eiweißähnlichen Körpern gehören, so ist auch wie beim Eiweiß selbst die Aufnahmefähigkeit für Jod zu ihrer Identifizierung und dem Nachweis von Verfälschungen heranzuziehen. Die Bestimmung der Jodabsorptionszahl gestaltet sich wie folgt:

50 ccm von dem Filtrat, wie es zur Bestimmung der Säurezahl verwendet worden ist, oder von dem Filtrat bei der Bestimmung der löslichen Anteile, entsprechend 0,5 g Hausenblase, werden mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Jodjodkaliumlösung versetzt, umgeschüttelt und 24 Stunden in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche von 500 bis 750 ccm Inhalt hingestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird das überschüssige Jod mit  $\frac{1}{10}$  n-Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator zurücktitriert; die verbrauchten Kubikzentimeter, mit 0,012697 und 200 multipliziert, ergeben die Jodabsorptionszahl.

m) Prüfung auf Schwefel. Auch die Prüfung auf Schwefel ist wichtig, weil vielfach die Hausenblasen künstlich mit schwefliger Säure gebleicht werden, und eine derartige Ware meist nicht so gut ist wie eine auf natürliche Weise gewonnene Ware. Man schmilzt mit Salpeter und Natriumcarbonat und prüft den wässrigen Auszug der Schmelze in bekannter Weise auf Schwefelsäure.

n) Prüfung auf Stärkegehalt. Auch die Stärkeprüfung muß als Identitätsreaktion dienen; reine Hausenblase gibt keine Stärkereaktion, während Kunstprodukte eine solche geben können. Die wässrige Lösung wird mit Jodjodkaliumlösung versetzt. Reine Hausenblase zeigt eine rötlichbraune, keine blaue Färbung.

o) Bestimmung der optischen Drehung der Glutinlösung. Die wässrige Glutinlösung ist linksdrehend; auch die optische Drehung ist als Identitätsnachweis einer natürlichen Hausenblase festzustellen.

---

<sup>1)</sup> Vgl. K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1897, 15.

Übersicht über die analytischen Werte der von  
K. Dieterich untersuchten Hausenblasen<sup>1)</sup>.

	Russische (Saliansky, Be- luga, Samovy)	Chinesische	Amerikanische (Brasilien, Vene- zuela, Marakaibo und Abfälle)	Verfälschte Saliansky (mit Leim ge- tränkt)
Feuchtigkeitsgehalt . .	13 bis 20%	11 bis 17%	13 bis 18%	16%
Aschegehalt . . . . .	0,5 „ 1,7%	0,9 „ 2,3%	1 „ 3,7%	0,6%
Kaliumcarbonat in der Asche, auf 100 Asche berechnet . . . . .	8 „ 33%	32 „ 53%	6 „ 37%	72%!
Lösliche Anteile . . . .	65 „ 81%	68 „ 86%	59 „ 75%	82%
Unlösliche Anteile . . .	1 „ 19%	2 „ 15%	9 „ 25%	1,5%
Quellungszahl . . . . .	0 „ 49	14 „ 25	16 „ 55	25
Fettgehalt . . . . .	0,1 „ 1,2%	0,1 „ 1,2%	0,1 „ 0,8%	0,3%
Kollagengehalt . . . . .	79 „ 85%	81 „ 88%	80 „ 87%	83%!
Rohglutidgehalt . . . . .	66 „ 82%	69 „ 74%	66 „ 75%	82%!
Säurezahl . . . . .	0 „ 6,0	0	0 „ 2,76	3,8!
Jodabsorptionzahl . . .	19 „ 45	39 „ 46	30 „ 47	37
Aschegehalt vom Roh- glutin . . . . .	0,4 „ 0,7%	0,67%	0,4 „ 0,7%	0,4 bis 0,7%
Optische Drehung vom Rohglutin . . . . .	links	links	links	links
Prüfung auf Schwefel . .	positiv	positiv	positiv	positiv

### Opium — Opium

(nach E. Dieterich u. d. D. A. V).

a) Wassergehalt. Man trocknet 2 g Opium im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

b) Aschebestimmung. Man verascht das getrocknete Opium und glüht bis zum konstanten Gewicht.

c) Morphinbestimmung. 6 g feines Opiumpulver reibt man mit 6 g Wasser an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf 54 g Gesamtgewicht.

Man läßt unter öfterem Schütteln nur  $\frac{1}{4}$  Stunde lang stehen und filtriert dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

42 g des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36 g dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig.

Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, gießt die Essigätherschicht

<sup>1)</sup> Die Werte sind abgerundet.

vorsichtig und soweit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wiederholt das Abgießen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit 5 g essigäthergesättigtem Wasser nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen, und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100° C, bringt den Filterinhalt mittels Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht fort.

d) Mikroskopische Prüfung insbesondere auf Stärke.

e) Prüfung nach dem D. A. V mit der Erweiterung, das erhaltene Morphin sowohl titrimetrisch als auch gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Grenzwerte:

Wassergehalt . . . . .	7,35 bis 24,13%
Asche . . . . .	3,55 „ 5,49 „
wässriges Extrakt . . . . .	45,00 „ 45,25 „
Morphin . . . . .	9,98 „ 15,82 „

Anforderungen: Soll, vorher bei 60° C getrocknet, nicht unter 12% Morphin haben, sonst dem Arzneibuch entsprechen.

Über seltene Opiumsorten und ihre analytische Untersuchung (über 100 Sorten) vgl. die ausführliche Arbeit von E. Dieterich, I. Dezzennium der Helfenberger Annalen, S. 191 u. ff.

### Secale cornutum — Mutterkorn.

a) Extraktbestimmung. 10 g der fein zerstoßenen Droge überschüttet man mit 100 ccm Wasser, läßt 24 Stunden verschlossen stehen und filtriert. 20 ccm des klaren Filtrats dampft man in einem tarierten Porzellanschälchen zur Trockne ein und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht. Das erhaltene Gewicht des trockenen Extrakts, mit 50 multipliziert, gibt den Gehalt der Droge an trockenem, mit Wasser bereiteten Extrakt in Prozenten an.

b) Alkaloidbestimmung (nach C. C. Keller). 25 g trockenes Mutterkornpulver bringt man in ein unten mit Watte verschlossenes Extraktionsrohr, bedeckt es mit einem Wattebüschchen und extrahiert mit Petroläther. Wenn der Petroläther nichts mehr aufnimmt, trocknet man das Drogenpulver bei gelinder Wärme völlig aus, bringt es in ein tariertes, trockenes Medizinglas von 250 ccm Inhalt, übergießt es mit 100 g Äther und nach 10 Minuten mit einer Magnesiamilch, welche man durch Anschütteln von 1 g gebrannter Magnesia mit 20 ccm Wasser im Reagenzglas bereitet hat. Das Ganze schüttelt man anhaltend und kräftig, bis sich das Mutterkorn zusammenballt und die Lösung klar wird. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfters wiederholt, worauf man 80 g = 20 g Droge der ätherischen Lösung abgießt. In einem Scheidetrichter schüttelt man diese Lösung 3 mal mit 25, 15 und 10 ccm 1/2proz. Salzsäure aus. Sollte das drei-

malige Ausschütteln noch nicht genügt haben, so schüttelt man noch 1- oder 2mal mit 10 ccm  $\frac{1}{2}$ proz. Salzsäure aus. Die saure Lösung wird mit dem gleichen Volumen Äther und überschüssigem Ammoniak geschüttelt und dieses Ausschütteln noch 2mal mit weniger Äther wiederholt. Den Äther destilliert man aus einem gewogenen Kolben ab, nimmt den Rückstand noch 2mal mit wenig Äther auf, läßt denselben wegkochen, trocknet bis zum konstanten Gewicht und wägt.

Grenzwerte:

Extrakt . . . . .	12,50 bis 17,84%
Alkaloid . . . . .	0,1 „ 0,34,,

Anforderungen: Mutterkorn schmeckt fade und soll, mit 10 Teilen heißem Wasser übergossen, den ihm eigentümlichen, aber weder einen ammoniakalischen, noch ranzigen Geruch entwickeln. Es soll möglichst hohen Extrakt- und Alkaloidgehalt haben. Dasselbe darf nicht länger als 1 Jahr aufbewahrt und nicht in gepulvertem Zustande vorrätig gehalten werden.

### Vegetabilien.

E. Dieterich hat 1893 zum ersten Male damit begonnen, alle Vegetabilien, welche zur Extraktfabrikation dienen sollten, vorher auf ihre Extraktausbeuten zu untersuchen.

Die Prüfung der Vegetabilien nach dieser Richtung hin ist bis auf den heutigen Tag ausgeübt worden, und an den diesbezüglichen Untersuchungsmethoden ist im Laufe der Jahre wenig oder nichts geändert worden.

Daß die Vegetabilienprüfung sehr notwendig war, haben die Erfahrungen ergeben; manche vegetabilischen Drogen erfuhren sehr große Preissteigerungen, die Qualität derselben aber ging ständig zurück.

Für die Verarbeitung muß auch entsprechend dem Zweck die Untersuchungsmethode „individuell“ sein. H. Mix und K. Dieterich haben es sich daher zur Aufgabe gestellt, unter Schaffung von neuen Prüfungsmethoden sämtliche vegetabilischen Drogen zu untersuchen, und zwar immer in Rücksicht auf das daraus herzustellende Präparat.

Da, wo officinelle Präparate hergestellt werden, kann man sich mit der Prüfungsmethode an die betreffenden Herstellungsvorschriften des jeweiligen Arzneibuchs anlehnen, sonst wurden die Herstellungsvorschriften, welche das Dieterichsche Manual gibt, als Grundidee der Prüfungsmethode genommen.

Selbstverständlich müssen alle Prüfungsvorschriften verhältnismäßig einfach gestaltet werden und ziemlich schnell auszuführen sein. Die Extraktion der Drogen wird — es handelt sich bei der Untersuchung stets nur um Vergleichswerte, nicht um genaue Ausbeuteziffern für die Fabrikation — natürlich nur einmal ausgeführt und darf nicht länger als 24 Stunden dauern, so daß mit Auspressen, Filtrieren, Eindampfen und Trocknen bis zum konstanten Gewicht höchstens 48 bis 60 Stunden vergehen. In den meisten Fällen werden Drogen im Handel nur auf kurze Zeit angeboten oder steigen tagtäglich im Preise, so

daß es sehr oft vorkommt, daß Vegetabilien, nachdem dieselben untersucht und für gut und preiswert befunden worden sind, schon verkauft und entweder überhaupt nicht mehr oder nur aus zweiter Hand entsprechend teurer zu haben sind.

Ein Beispiel für eine vegetabilische Droge, welche, obgleich dem D. A. V entsprechend, doch nicht immer Präparate ergibt, welche die Anforderungen des D. A. V erfüllen, ist z. B. die Chinarinde.

Die Erfahrung zeigt, daß Chinarinden, welche, obgleich dieselben in ihrem Äußeren, ihren pharmakognostischen Merkmalen und den Anforderungen des D. A. V an Alkaloidgehalt usw., dem Arzneibuch also vollständig entsprechen, doch trotz vorschriftsmäßiger Bereitung z. B. der Tinkturen Präparate ergeben, welche in der Farbe viel zu hell sind und vom erfahrenen Apotheker, welcher gewöhnt ist, seine Chinatinktur nach Farbe, Geschmack, Geruch und Aussehen zu beurteilen, beanstandet werden müssen.

Da nun das D. A. V meist nur Farbe, Geruch und Geschmack einer Tinktur vorschreibt, die Wirksamkeit aber ebenso gefordert werden muß, so ist — z. B. bei Herstellung von Chinatinktur, die die geforderte Farbe, Geruch und Geschmack gleichzeitig mit voller Wirksamkeit verbindet — für die Fabriken oft die Notwendigkeit geschaffen, nach zwei Richtungen hin zu analysieren und zu fabrizieren. Es muß also für eine allen Anforderungen entsprechende Chinatinktur einerseits eine Rinde verwendet werden, die zwar alkaloidarm sein kann, aber extrakt- und farbstoffreich (um dem D. A. V als Tinktur zu genügen), und andererseits eine Rinde verarbeitet werden, die genügend Alkaloide besitzt, um eine noch wirksame Tinktur zu gewährleisten. Die Fabriken, die die Tinkturen und die Vegetabilien, welche hierzu verwendet werden, nach diesen beiden Richtungen hin herstellen resp. verarbeiten, dürfen Anspruch darauf machen, auf wissenschaftlicher Grundlage zu arbeiten. Daß das D. A. IV mit seinen nur äußerlichen Anforderungen nicht auf der Höhe war, ist eine Tatsache, die eben die unbedingte Notwendigkeit einer „individuellen“ Prüfung beweist. Das D. A. V nimmt mit wenigen Ausnahmen von einer eingehenden Prüfung auch Abstand.

Es ist nicht zu bestreiten, daß z. B. die meisten Chinatinkturen des Handels trotz ihrer dunklen dem D. A. IV entsprechenden Farbe von geringer Wirkung sind, weil sie wohl aus extraktreicher, aber alkaloidarmer billiger Rinde hergestellt wurden. Es wäre sonst auch direkt unmöglich, daß trotz des hohen Preises für versteuerten Spiritus und der allenthalben zum Teil sehr gestiegenen Preise für Drogen im Handel Präparate (Tinkturen und Extrakte) existieren, welche billiger sind als die dazu benötigten Rohmaterialien.

Zur Lösung der Aufgabe der „individuellen Vegetabilienuntersuchung“ sei mit *Radix Senegae* begonnen. Wenn auch die erhaltenen Werte bei den verschiedenen Methoden nicht so stark wechselnd sind wie bei anderen Vegetabilien, so ist doch gerade diese Wurzel gewählt worden, weil *Radix Senegae* je nach Güte 110 bis 180 bis 220 M. pro 100 kg gekostet hat, später im Preise bis auf 300 bis 390 bis 460 M.

stieg, schließlich aber für grobes Pulver 625 M., für naturelle Wurzel 650 bis 720 M. und für geschnittene Ware 835 bis 900 M. verlangt werden.

Rad. Senegae (grobes Pulver).

1. Zur Bereitung von Sirup:  
 10 g Wurzel, extrahiert mit 100 ccm  
 eines Gemisches von 1 Teil Wein-  
 geist von 90% und 9 Teilen Wasser  
 23,19 bis 23,34% bei 100° C getr. Extrakt.  
 Die Ausführung dieser Extraktion ist bei Blüten unter II genau beschrieben.
2. Zur Bereitung von Extrakt:  
 10 g Wurzel, extrahiert mit 100 ccm  
 eines Gemisches von 2 Teilen  
 Weingeist von 90% und 3 Teilen  
 Wasser . . . . . 26,29 bis 26,69% bei 100° C getr. Extrakt.
3. Zur Bereitung von Fluidextrakt:  
 10 g Wurzel, extrahiert mit 100 ccm  
 eines Gemisches von 2 Teilen  
 Weingeist von 90% und 1 Teil  
 Wasser . . . . . 26,06 bis 26,73% bei 100° C getr. Extrakt.
4. Zur Bereitung von Dauerextrakt:
  - a) untersucht durch kaltes Ausziehen:  
 10 g Wurzel, extrahiert mit 100 g  
 kaltem Wasser . . . . . 22,40 bis 22,76% bei 100° C getr. Extrakt.
  - b) untersucht durch heißes Ausziehen:  
 10 g Wurzel wurden mit 100 g heißem  
 Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde im siedenden  
 Wasserbad erhitzt, dann 24 Stun-  
 den kalt stehen gelassen, Wasser-  
 gewicht ergänzt usw. . . 25,03 bis 25,21% bei 100° C getr. Extrakt.

Die Unterschiede in den einzelnen Methoden zeigen zur Genüge, daß für einen bestimmten Zweck auch die Untersuchungsmethode eine besondere sein muß, d. h. daß auch bei der Vegetabilienanalyse individualisiert werden muß, und daß für fabrikatorische Zwecke die Untersuchungsmethode auch mit der Fabrikationsmethode Hand in Hand gehen soll, wobei das Endprodukt berücksichtigt werden muß.

Die Analyse unter diesen neuen Gesichtspunkten dürfte nicht nur willkommene Daten für die Kenntnis der Drogen liefern, sondern auch für rationelle pharmazeutische Herstellungsmethoden der Präparate von Einfluß und Nutzen sein.

Alle Vegetabilien unterliegen selbstverständlich den Prüfungen nach den Vorschriften des D. A. V bzw. des Ergänzungsbuches des Deutschen Apothekervereins zum D. A. V, 4. Ausgabe.

## I. Blätter — Folia.

Die allgemeine Methode, nach welcher man die Blätter untersucht, ist die, daß man das durch Wasser lösliche Extrakt feststellt. Man verfährt folgendermaßen:

a) **Extraktgehalt.** 10 g fein zerschnittene Blätter übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser, erhitzt

noch 10 bis 15 Minuten im siedenden Wasserbad und läßt noch 24 Stunden in Berührung. Nachdem man das verdampfte Wasser ergänzt hat, filtriert man. 20 ccm Filtrat = 2 g Droge dampft man zur Trockne ein und trocknet solange bei 100° C, bis konstantes Gewicht eingetreten ist; man berechnet dann auf Prozente.

b) Prüfung nach dem Arzneibuch. Bei denjenigen Blättern, welche officinell sind, führt man auch diese Prüfung aus.

Etwas anders in der Ausführung gestaltet sich die Untersuchung von *Folia Belladonnae*, *Coca*, *Digitalis*, *Hyoscyami*, *Sennae* und *Folia Trifolii*.

### **Folia Belladonnae — Tollkirschenblätter.**

a) Extraktbestimmung. Mit verdünntem Weingeist wie in der Einleitung zu den Vegetabilien unter *Rad. Senegae* genau beschrieben.

b) Atropinbestimmung (nach C. C. Keller).

25 g gepulverte Belladonnablätter bringt man in ein verschließbares Glas von 150 ccm Inhalt, übergießt mit 100 g Äther und 25 g Chloroform, fügt nach 15 Minuten 10 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt mehrmals kräftig durch. Nach einer halben Stunde fügt man 50 g Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf gießt man 100 g des klaren Äther-Chloroformauszuges (= 20 g Belladonnablätter) ab und schüttelt in einem Scheidetrichter zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 ccm verdünnter Salzsäure ( $\frac{1}{2}$ proz.) aus. Die saure wässrige Lösung wird wieder in einen Scheidetrichter gebracht, mit Ammoniak alkalisch gemacht und 2 mal mit je 40 ccm einer Mischung von 3 Teilen Chloroform und 2 Teilen Äther ausgeschüttelt. Die Chloroform-Ätherlösung wird in einem Erlenmeyer-Kolben von Äther und Chloroform befreit, der Rückstand in Weingeist gelöst, die Lösung mit 75 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure versetzt und mit Kochenilletinktur und  $\frac{1}{100}$ n-Kalilauge zurücktitriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure = 0,0280 Atropin.

Grenzwerte:

Trockenes wässriges Extrakt . . .	23,90 bis 32,90%
Hyoscyamin . . . . .	mindestens 0,3,,

Die Hyoscyaminbestimmung des D. A. V ist ganz ähnlich, dasselbe läßt mit  $\frac{1}{100}$ n-HCl = 0,00289 g Hyoscyamin und Jodeosin als Indicator arbeiten. Mit einem gesondert herzustellenden Chloroformauszug sind die Atropinreaktionen auszuführen.

c) Asche. Liegt Tollkirschenblätterpulver vor, so ist der Aschegehalt zu bestimmen, derselbe darf höchstens 15% betragen.

### **Folia Coca — Kokablätter.**

Cocainbestimmung (nach C. C. Keller).

12 g gepulverte Cocablätter übergießt man in einem verschließbaren 150-g-Glas mit 120 g Äther, fügt nach 15 Minuten 10 ccm Ammoniak hinzu und schüttelt öfters kräftig um. Nach einer halben Stunde gibt man 20 ccm Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung

der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf gießt man 100 g der dunkelgrünen ätherischen Lösung (= 10 g Blätter) ab und läßt sie kurze Zeit stehen; hierbei scheidet sich eine geringe Menge des feinsten Drogenpulvers mit Wassertröpfchen am Boden des Glases ab; die klare Lösung bringt man nun in einen Scheidetrichter und schüttelt sie zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 ccm verdünnter  $\frac{1}{2}$ proz. Salzsäure aus. Die saure, wässrige Lösung wird im Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und 2 mal mit je 40 ccm Äther ausgeschüttelt. Die klare, ätherische Lösung wird in einem tarierten Kölbchen abdestilliert und der Rückstand im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Grenzwerte: ca. 1% Cocain.

### Folia Digitalis — Fingerhutblätter.

#### a) Digitoxinbestimmung (nach C. C. Keller).

Man erschöpft die Digitalisblätter vollkommen mit Weingeist von 70% im Extraktionsapparat oder durch Perkolation; die völlig eingetretene Erschöpfung wird dadurch konstatiert, daß man 3 bis 4 ccm des Perkolates verdunstet, den Rückstand mit ca. 3 ccm Wasser und 2 Tropfen verdünnter Salzsäure aufnimmt und das Filtrat mit Tanninlösung versetzt; es darf keine nennenswerte Trübung eintreten.

Das ganze Perkolat wird nunmehr in einer Porzellanschale im Wasserbade unter fleißigem Rühren auf ca. 25 g eingedampft, um den Alkohol zu entfernen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, in ein Glas von 250 g Inhalt gespült und das Gesamtgewicht auf 222 g gebracht; zu dieser trüben Extraktlösung setzt man 25 g Bleiessig, worauf ein reichlicher Niederschlag entsteht. Man bewirkt durch sanftes Umschwenken gleichmäßige Mischung, vermeide aber heftiges Schütteln, da sonst starke Schaumbildung eintritt, welche die nachfolgende Filtration bedeutend erschwert. Der sehr voluminöse Niederschlag wiegt ausgewaschen und getrocknet doch nur ca. 7 g, so daß 12 g der Flüssigkeit 1 g Digitalis entsprechen. Man gibt die dickliche Mischung auf ein Filter von ca. 18 cm Durchmesser und läßt 132 g abfließen; zu dem klaren, blaßgelb gefärbten Filtrate gibt man eine Lösung von 5 g Natriumsulfat in 7 g Wasser, um das überschüssige Blei auszufällen. Nimmt man die Fällung in einem Erlenmeyerkolben vor, den man nach einiger Zeit in schiefe Lage bringt, so setzt sich das Bleisulfat im Winkel der Kolbenwandungen ab, so daß man nach Verlauf von 4 bis 5 Stunden 130 g der Flüssigkeit (entsprechend 10 g Digitalis) vollkommen klar abgießen und das mißliche Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages umgehen kann. Die Flüssigkeit bringt man in einen Scheidetrichter und setzt 2 ccm Ammoniak (10proz.) hinzu, worauf eine etwas dunklere Färbung eintritt, doch muß die Lösung absolut klar bleiben, der Bleigehalt demnach bis auf minimale Spuren entfernt sein, da sich sonst beim Ausschütteln Emulsionsbildung einstellen würde. Man schüttelt nunmehr 4 bis 5 mal mit je 30 ccm Chloro-

form aus. Die vereinigten, wenig trüben Ausschüttelungen gießt man durch ein doppeltes, mit Chloroform getränktes Faltenfilter von 8 bis 9 cm Durchmesser, wodurch die Flüssigkeit krystallklar erhalten wird. Das Chloroform wird im Wasserbade aus einem tarierten Erlentmeyerkölbchen abdestilliert, wobei das Digitoxin als gelber Firnis zurückbleibt. Schüttelt man es nicht aus alkalischer, sondern aus saurer Lösung aus, so erhält man das Digitoxin in viel weniger reinem Zustande.

Das Rohdigitoxin enthält geringe Mengen von Fett und namentlich die Riechstoffe der Digitalis und bedarf daher einer Reinigung. Man löst den Rückstand in 3 g Chloroform und setzt 7 g Äther und 50 g Petroläther hinzu, worauf das Digitoxin in weißen Flocken ausfällt, die sich rasch absetzen, während die Flüssigkeit durch kräftiges Schütteln vollkommen klar wird. Um den Niederschlag zur Wägung zu bringen, kann auf verschiedene Weise vorgegangen werden.

Man sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Faltenfilter und spült Kölbchen und Filter mit etwas Petroläther nach, wobei man das Trichterchen mit einem Uhrglase bedeckt hält. Nachdem der Petroläther abgeflossen, setzt man den Trichter wieder auf das Kölbchen, an dessen Wandungen ein Teil des Digitoxins haften geblieben ist, und bringt den noch feuchten Filterinhalt wieder in Lösung, indem man ihn mit heißem absolutem Alkohol übergießt. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit ca. 5 ccm Äther übergossen, den man im Wasserbade wegekochen läßt, wobei der Firnis teilweise in krystallinische Form übergeht. Der Rückstand wird im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Ein anderer Modus ist folgender: Man bringt das Kölbchen mit dem ausgefallten Digitoxin in schiefe Stellung und läßt es einige Stunden ruhig stehen, bis sich die Flöckchen gut abgesetzt haben, worauf der Petroläther, soweit es ohne Verlust irgend möglich ist, abgegossen wird. Der im Kölbchen verbleibende Rest wird gewogen und hierauf bei gelinder Wärme verdunstet; am besten indem man vermittelt eines kleinen Handgebläses einen warmen Luftstrom in das Kölbchen führt. Man hüte sich davor, das Kölbchen auf ein heißes Wasserbad zu stellen, weil sonst der Inhalt mit explosiver Heftigkeit ausgeschleudert würde. Das Digitoxin hinterbleibt als weißes Pulver und kann nun gewogen werden, wobei jedoch eine Korrektur anzubringen ist. Angenommen, das Rohdigitoxin wog 0,062 g, das gereinigte 0,048 g, der abgegossene Petroläther 50 g, der zum Verdunsten gebrachte Rest 10 g, so enthielt letzterer noch 0,0028 g verunreinigende Stoffe. Das gereinigte Digitoxin berechnet sich daher zu  $0,048 \text{ minus } 0,0028 = 0,0452 \text{ g}$  oder 0,452%.

b) **Extraktbestimmung.** Bestimmung des wässerigen Extraktes auf kaltem Wege, wie unter *Secale cornutum* angegeben.

Grenzwerte:

Digitoxingehalt . . . . .	0,26 bis 0,62%
Trockenes wässeriges Extrakt . . . . .	„ 36,,

c) **Identitätsprüfung nach dem D. A. V.**

**Folia Hyoscyami — Bilsenkrautblätter.**

a) **Hyoscyaminbestimmung.** Wie unter Folia Belladonnae angegeben oder genau nach den Angaben des D. A. V.

b) **Extraktbestimmung.** Mit verdünntem Weingeist wie in der Einleitung unter Rad. Senegae angegeben.

c) **Asche.** Dieselbe ist besonders bei Bilsenkrautblätterpulver zu bestimmen und darf 24% nicht überschreiten.

**Folia Sennae Alexandrinae — Alexandriner Sennesblätter.**

a) **Extraktbestimmung.** Wie in der Einleitung zu Blätter unter I im Verhältnis 10 : 200.

b) **Aschebestimmung.** Sennesblätterpulver darf nach dem D. A. V nicht mehr als 12% Asche hinterlassen.

**Folia Stramonii — Stechapfelblätter.**

a) **Extraktbestimmung.** Je nach der Verwendungsweise der Blätter zur Herstellung von Tinktur (1), Öl (2) oder Extrakt (3).

Zu 1. Extraktion mit reinem Weingeist, wie in der Einleitung zu Vegetabilien unter 1 angegeben.

Zu 2. Extraktion mit 100 ccm eines Gemisches aus 150 g Weingeist von 90% und 4 g Ammoniakflüssigkeit in derselben Weise.

Zu 3. Extraktion mit kaltem oder heißem Wasser, wie in der Einleitung zu Vegetabilien unter 4a und b angegeben.

b) **Aschebestimmung.** Das Pulver der Stechapfelblätter darf beim Verbrennen nach dem D. A. V höchstens 20% Asche hinterlassen.

**Folia Trifolii fibrini — Bitterklee.**

**Extraktbestimmung.** Wie bei Folia Sennae Alexandrinae.

**Folia Uvae Ursi — Bärentraubenblätter.**

a) **Extraktbestimmung.** Mit Wasser kalt bereitet, wie unter Secale cornutum angegeben.

Mit Wasser heiß bereitet, wie unter Folia Sennae Alexandrinae angegeben.

Mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Weingeist von 90% und 1 Teil Wasser, wie unter 1 angegeben.

b) **Identitätsprüfung.** Nach dem D. A. V.

**II. Blüten — Flores.**

Im allgemeinen bestimmt man bei den Blüten das alkoholische Extrakt nach folgender Methode.

a) **Alkoholisches Extrakt.** 10 g der zerriebenen Blüten übergießt man in einem Medizinglas mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser und verschließt dasselbe. Man läßt unter

öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen, läßt absetzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrats = 2 g Droge dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

b) Prüfung nach dem Arzneibuch. Für die officinellen Blüten.

#### Flores Arnicae — Arnikablüten.

Extraktbestimmung. Alkoholischer Extrakt nach der allgemeinen Methode mit verdünntem Weingeist.

#### Flores Chamomillae — Kamillen.

Extraktbestimmung. Je nachdem die Kamillen zur Herstellung von Tinktur (1), Extrakt bzw. Sirup (2) oder Öl (3) verwendet werden sollen, extrahiert man dieselben.

Zu 1, wie oben unter I beschrieben, mit 68 proz. Weingeist.

Zu 2, wie oben unter I beschrieben, mit einem Gemisch von 2 Teilen 90 proz. Weingeist und 3 Teilen Wasser.

Zu 3 in derselben Weise mit 200 ccm eines Gemisches von 150 g Weingeist und 2 g Ammoniakflüssigkeit.

Alle Extraktionen von Kamillen müssen im Verhältnis 10 : 200 ccm erfolgen.

#### Flores Papaveris Rhoeados — Klatschrosenblüten.

Extraktbestimmung. Wie unter Folia Sennae Alexandrinae angegeben, aber nur bei einer Extraktionstemperatur von etwa 35 bis 40° C unter Zusatz von 0,2 g Citronensäure auf 10 g Klatschrosen bzw. 200 ccm Wasser.

#### Flores Rosae — Rosenblütenblätter.

Extraktbestimmung. Je nachdem die Rosenblüten zur Herstellung von weingeistigem Rosenextrakt (1) oder von Rosenhonig (2) dienen sollen, extrahiert man dieselben stets im Verhältnis 10 : 200.

Zu 1, wie oben unter I beschrieben, mit 68 proz. Weingeist.

Zu 2, wie unter Folia Sennae Alexandrinae.

### III. Früchte — Fructus.

#### Fructus Capsici — Spanischer Pfeffer.

a) Extraktbestimmung. Je nachdem der spanische Pfeffer zur Bereitung von Fluidextrakt (1), Tinktur (2) oder dickem Extrakt (3) dienen soll, extrahiert man denselben in der bei Blüten unter IIa angegebenen Weise.

Zu 1, mit 90 proz. Weingeist.

Zu 2, mit 68 proz. Weingeist.

Zu 3, mit einem Gemisch aus 2 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser.

b) Aschebestimmung. Das Pulver darf nach dem D. A. V höchstens 6,5% Asche hinterlassen.

**Fructus Foeniculi — Fenchel.**

a) Ätherisches Öl (nach K. Dieterich). 10 g der fein zerstoßenen Früchte destilliert man solange mit Wasserdämpfen, bis das aus dem Destillationsrohr kommende Wasser keinen Geruch mehr zeigt (ca. 500 ccm). Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz und läßt 24 Stunden stehen. Das so ausgeschiedene Öl wird mit 50 ccm Äther durch Ausschütteln im Scheidetrichter gelöst und der Äther vor der Verdunstung über ein wenig scharf getrocknetes Kochsalz filtriert. Man spült mit 20 ccm Äther nach und überläßt der Selbstverdunstung, indem man das Becherglas mit einem mit kleinen Löchern versehenen Filterpapier überbindet. Nachdem der Äther völlig verdunstet ist, trocknet man noch 12 Stunden im Exsiccator und wägt.

Grenzwerte: ätherisches Öl 3,0 bis 4,0%.

Anforderungen. Soll dem D. A. V entsprechen und möglichst viel ätherisches Öl, nicht unter 3%, haben.

b) Aschebestimmung. Fenchelpulver soll nur 10% Asche hinterlassen.

**Fructus Juniperi — Wacholderbeeren.**

a) Extraktbestimmung. Wie unter Folia Sennae Alexandrinae. Die Wacholderbeeren werden vorher gut zerquetscht, nur im Verhältnis 10 : 100 extrahiert, und ferner wird das viertelstündige Erhitzen im siedenden Wasserbad weggelassen.

b) Aschebestimmung. Wacholderbeerenpulver darf höchstens 5% Asche hinterlassen.

**Fructus Papaveris immaturi, Capita Papaveris — Unreife Mohnköpfe.**

Extraktbestimmung. Wie in der Einleitung zu Vegetabilien unter 1 mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Weingeist von 90% und 9 Teilen Wasser.

**Fructus Petroselini — Petersiliensamen.**

Ätherisches Öl (nach K. Dieterich). Wie unter Fructus Foeniculi angegeben und nach dem Ergänzungsbuch zum D. A. IV.

**Fructus Rhamni cartharticae — Kreuzdornbeeren.**

Extraktbestimmung. Die gut zerquetschten Beeren werden im Verhältnis 10 : 100 wie Folia Sennae Alexandrinae untersucht.

**Fructus Sambuci — Fliederbeeren.**

Extraktbestimmung. Wird wie bei den vorhergehenden ausgeführt.

**IV. Kräuter — Herbae.**

Die allgemeine Vorschrift zur Untersuchung der Kräuter ist die, daß man entweder das alkoholische Extrakt, wie unter „Blüten“ beschrieben, oder das wässrige Extrakt, wie unter „Blätter“ beschrieben, bestimmt.

Im Einzelfall verfährt man bei allen Kräutern, soweit sie zur Extraktbereitung benutzt werden sollen, unter möglicher Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften. Die Kräuter werden fein zerschnitten angewendet.

**Herba Cardui benedicti — Kardobenediktenkraut.**

**Extraktbestimmung.** Wie unter Folia Sennae Alexandrinae angegeben.

**Herba Linariae — Leinkraut.**

**Extraktbestimmung.** Wie bei Blüten unter IIa angegeben, mit 100 ccm eines Gemisches von 150 g 90proz. Weingeist und 5 g Ammoniakflüssigkeit.

**Herba Majoranae — Majorankraut, Meiran.**

**Extraktbestimmung.** Wie bei Leinkraut.

**Herba Millefolii — Schafgarbe.**

**Extraktbestimmung.** Wie bei Blüten unter IIa angegeben, mit einem Gemisch von 2 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser im Verhältnis 10 : 200 ccm.

**V. Rinden — Cortices.**

**Cortex Cascarillae — Cascarille.**

**Extraktbestimmung.** Wie unter Folia Sennae Alexandrinae angegeben, im Verhältnis 10 : 100.

**Cortex Chinae — Chinarinde.**

a) Wässriges Extrakt. 10 g fein gepulverte Rinde übergießt man in einem Bechergläse mit 100 g kaltem Wasser und läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man läßt absetzen, filtriert und dampft 20 g Filtrat = 2 g Rinde ein und trocknet bis zum konstanten Gewicht.

b) Alkoholisches Extrakt. Man verfährt wie sub a, nur daß man verdünnten Alkohol nimmt.

c) Alkaloidbestimmung. Nach dem D. A. III.

Man schüttelt 20 g feines Chinarindenpulver wiederholt kräftig mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, 20 ccm Weingeist, 170 ccm Äther und gießt nach einem Tage 100 ccm klar ab. Nach Zusatz von 3 ccm n-Salzsäure und 27 ccm Wasser entfernt man den Äther und Weingeist durch Destillation und fügt nötigenfalls noch soviel n-Salzsäure zu, als erforderlich ist, um die Lösung anzusäuern. Hierauf filtriere man und vermische in der Kälte mit 3,5 ccm oder soviel n-Kalilauge unter Umrühren, bis Phenolphthaleinlösung gerötet wird. Den auf einem Filter gesammelten Niederschlag wasche man nach und nach mit wenig Wasser

aus, bis die abfließenden Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht mehr röten. Nach dem Abtropfen preßt man die Alkaloide gelinde zwischen Filtrierpapier, trocknet sie zunächst über Schwefelsäure und schließlich im Wasserbade vollkommen aus; außerdem die Alkaloidbestimmung nach dem D. A. V.

Alkaloidbestimmung (nach W. Lenz). 10 g Rindenpulver werden in einem Kochkolben von etwa 300 ccm, mit einer Lösung von 20 g Chloralhydrat in 12,5 ccm Wasser gleichmäßig durchfeuchtet, über Nacht stehen gelassen. Die Rinde schwillt hierbei stark auf, und die Mischung bildet am anderen Tage eine ziemlich zähe Masse. Letztere wird mit etwa 150 ccm Spiritus dilutus und 2 g Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, durch einen lockeren Glaswollebausch abfiltriert und der Rückstand auf diesem Filter unter Anwendung der Saugpumpe mit Spiritus dilutus, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, erschöpft. Die alles Alkaloid enthaltende Lösung wird zur Konsistenz eines Sirups abgedampft, dann vorsichtig und sehr allmählich mit einigen Tropfen Salzsäure und wenig Wasser durchgearbeitet. Man setzt ganz allmählich Wasser zu, und zwar nur soviel, bis die Menge des hierdurch abgeschiedenen Harzes sich nicht weiter vermehrt. Es ist hierbei darauf zu achten, daß das Harz sich in feinen Flocken, nicht klumpig abscheidet, weil in letzterem Falle Alkaloid mechanisch eingeschlossen und der ferneren Bestimmung entzogen werden kann. Die Alkaloidlösung wird nun von dem flockig abgeschiedenen Harze durch ein Glaswollefilter mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert, der gehörig abgesogene und ausgewaschene Rückstand nochmals mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser durchgearbeitet, nochmals abfiltriert und ausgewaschen. Durch Verwendung bestimmter Anteile läßt sich natürlich jedes Auswaschen umgehen und das Verfahren abkürzen.

Die filtrierte saure Alkaloidlösung wird im Scheidetrichter mit Natronlauge alkalisch gemacht, sogleich 3 mal hintereinander mit je 100, 50 und 50 ccm Chloroform (welche zur Erschöpfung gewöhnlich genügen) gut ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformauszüge durch Schütteln mit Wasser, welches 2% Salzsäure enthält, von ihrem Alkalidgehalt befreit. Es genügen hierzu 100, 50 und 50 ccm sauren Wassers und einmaliges Nachwaschen mit 50 ccm reinem Wasser. Die vereinigten sauren Lösungen versetzt man im Scheidetrichter mit 100 ccm Äther, alsdann mit Natronlauge im Überschuß, schüttelt, trennt sofort nach Scheidung der Flüssigkeiten die Ätherschicht ab und wiederholt das Durchschütteln mit je 50 ccm Äther, bis letzterer nichts mehr löst, was nach 2 maliger Wiederholung der Fall zu sein pflegt. Dieses Ausschütteln mit Äther muß gewandt und rasch ausgeführt werden, damit sich kein in Äther schwer lösliches Alkaloid abscheiden kann. Die vereinigten klaren ätherischen Auszüge werden abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet und ausgewogen.

Die Verfahren von Haubensack s. Schweizer Apoth.-Ver., Festschrift 1893, 115, Hielbig s. Apoth.-Ztg. 1896, 147, Ekroos und Keller s. Arch. d. Pharm. 1898, 328f.

**Grenzwerte:**

Trockenes alkoholisches Extrakt . . .	34,0 bis 39,5%
Trockenes wässriges Extrakt . . . . .	11,1 „ 26,0 „
Alkaloide . . . . .	nicht unter 6,5 „

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. V entsprechen.

Alle anderen Rinden, welche zur Bereitung von Extrakten benutzt werden sollen, untersucht man unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften in ähnlicher Weise. Vgl. hierzu auch: „Über die systematische Vegetabilienuntersuchung“, Helffenberger Annalen 1903, 187.

**Cortex Cinnamomi Ceylanici et Sinensis — Ceylon- und chinesischer Zimt.**

a) Extraktbestimmung. Der Gehalt an wässrigem Extrakt wird bestimmt, wie unter *Secale cornutum* angegeben.

Den Gehalt an alkoholischem Extrakt bestimmt man, wie bei Blüten unter I angegeben, vermittelt 68 proz. Weingeist.

b) Aldehydbestimmung. Den Gehalt an Zimtaldehyd bestimmt man nach dem von J. Hanus in der Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, H. 18, S. 817 bis 827 angegebenen Verfahren.

c) Aschebestimmung. Ceylonzimt darf beim Verbrennen höchstens 5%, Cassiazimt höchstens 4% Asche hinterlassen.

**Cortex Condurango — Condurangorinde.**

a) Extraktbestimmung. Den Gehalt an alkoholischem Extrakt bestimmt man wie bei Blüten unter I mit einem Gemisch von 2 Teilen Weingeist und 1 Teil Wasser, wenn die Rinde zur Darstellung von Extrakt dienen soll.

Für Fluidextraktbereitung extrahiert man in derselben Weise mit einem Gemisch von 1 Teil Weingeist und 3 Teilen Wasser; zur Herstellung von Tinktur mit 68 proz. Weingeist.

b) Identitätsbestimmung. Nach dem D. A. V.

**Cortex Frangulae — Faulbaumrinde.**

a) Extraktbestimmung. Je nachdem die Faulbaumrinde zur Fabrikation von wässrigem (1) oder weingeistigem (2) Extrakt, zu Fluidextrakt (3) oder Tinktur (4) Verwendung finden soll, extrahiert man dieselbe:

Zu 1, mit kaltem Wasser in der unter *Secale cornutum* beschriebenen Weise oder mit siedendem Wasser, wie bei *Folia Sennae Alexandrinae* angeführt.

Zu 2, in der bei Blüten unter IIa angegebenen Weise mit einem Gemisch von 2 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser.

Zu 3, in gleicher Weise mit einem Gemisch von 3 Teilen Weingeist und 7 Teilen Wasser.

Zu 4, ebenso, aber mit 68 proz. Weingeist.

b) Identitätsbestimmung. Nach dem D. A. V.

**Cortex Rhamni Purshianae, Cortex Cascarae Sagradae — Amerikanische Faulbaumrinde, Cascara-Sagradarinde.**

a) **Extraktbestimmung.** Je nachdem diese Rinde zur Herstellung von 1. wässrigem Extrakt, 2. alkoholischem Extrakt oder 3. Fluidextrakt Verwendung finden soll, extrahiert man dieselbe:

Zu 1, wie bei *Secale cornutum* angegeben.

Zu 2, wie bei Blüten unter I angegeben, entweder mit 68 proz. Weingeist oder einem Gemisch aus 2 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser.

Zu 3, wie vorher mit einem Gemisch von 1 Teil Weingeist und 2 Teilen Wasser oder mit einem Gemisch von 3 Teilen Weingeist und 7 Teilen Wasser nach der Vorschrift des D. A. V. Hierbei müssen mindestens 24% Extrakt erhalten werden.

b) **Aschebestimmung.** Der Aschengehalt darf nach dem D. A. V. höchstens 6% betragen.

**VI. Samen — Semina.**

**Nuces Colae — Colanüsse (nach K. Dieterich).**

a) **Gesamtalkaloid.** 10 g der fein geraspelten Droge, die man mit etwas Wasser gleichmäßig befeuchtet hat, mischt man mit 10 g ungelöschtem Kalk (gekörnt) und bringt die Mischung in eine Patrone. Diese wird im Soxhletschen Apparat  $\frac{3}{4}$  Stunde ausgezogen — jedenfalls nur solange, als noch das Chloroform klar abläuft —, dann mit Chloroform nachgespült und die Chloroformlösung nicht gänzlich, sondern nur annähernd zur Trockne gebracht. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr gelindem Erwärmen mit 20 ccm n-Salzsäure auf und filtriert die Lösung unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Schälchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Den Inhalt des Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde unter öfterem Umschütteln stehen und schüttelt 3 mal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man am besten im Erlenmeyer oder in einer Krystallisierschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Überkriechens in eine Schale mit heißem Wasser, nicht auf den direkten Dampf zu setzen) und trocknet das Coffein, das jetzt völlig weiß ist, bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an Gesamtalkaloid.

b) **Freies und gebundenes Alkaloid und Fett.** 10 g der fein geraspelten „trocknen“ Droge mischt man, ohne vorherige Anfeuchtung, mit 10 g grobem Sandpulver (vorher gereinigt) und extrahiert im Soxhlet-Apparat 2 Stunden. Diese Chloroformlösung verdunstet man, trocknet bis zum konstanten Gewicht und notiert dann das Gesamtgewicht von Fett und freiem Coffein. Die erhaltene Mischung von Fett und freiem Coffein kocht man mit heißem Wasser aus, filtriert die Lösung und wäscht das Filter sorgfältig nach. Die wässrige Lösung verdampft man, nimmt das Rohcoffein, wie oben bei der Gesamtalkaloidbestimmung, zur Reinigung mit 20 ccm n-Salzsäure auf, filtriert

die Lösung, übersättigt mit Ammoniak und schüttelt nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen 3 mal mit Chloroform aus. Man verdampft dann die Lösung und trocknet den Rückstand bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an freiem Coffein. Subtrahiert man die gefundene Menge des freien Coffeins von obiger Gesamtmenge von Coffein und Fett, so erhält man die Menge des vorhandenen Fettes.

Zieht man die Menge des freien Coffeins von der des Gesamtalkaloides ab, so erhält man das gebundene Coffein.

c) Wassergehalt. 5 g der fein geraspelten Droge trocknet man im Platinschälchen bei  $100^{\circ}\text{C}$  bis zum konstanten Gewicht aus.

d) Aschebestimmung. Die obigen zur Wasserbestimmung verwendeten 5 g der Droge verascht man, glüht solange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator gleichbleibendes Gewicht eingetreten ist.

e) Identität. 20 g des fraglichen Pulvers mischt man mit 10 g Magnesia usta, befeuchtet mit Spiritus dilutus und zieht das Ganze mit 100 g Spiritus dilutus durch Digestion bei geringer Wärme aus, am besten durch Stehenlassen im warmen Zimmer innerhalb 12 Stunden; man preßt dann ab, filtriert und bringt das Filtrat in ein weißes Glas, dessen Breite mindestens 20 mm beträgt. In dieser dicken Schicht zeigt die Flüssigkeit eine blaugrüne, an Curcumatinkeur erinnernde Fluorescenz. Diese Reaktion gibt nur ungeröstetes Colapulver.

Grenzwerte:

Gesamtalkaloid . . . . .	1,0	bis	2,0	%
Freies Alkaloid . . . . .	0,106	„	0,778	„
Gebundenes Alkaloid . . . . .	0,788	„	1,282	„
Fett . . . . .	0,324	„	1,298	„
Wassergehalt . . . . .	9,49	„	13,57	„
Asche . . . . .	2,79	„	5,46	„

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen und möglichst viel Gesamtalkaloid — nicht unter 1% — haben; auf dieses soll sich mehr gebundenes als freies verteilen.

Hierzu ist zu bemerken, daß nach Gadamer das Coffein in nur sehr lockerer Bindung vorhanden ist, und freies und gebundenes Coffein wahrscheinlich erst beim Trockenprozeß entsteht; die bedeutend kürzere Kellersche Methode oder die nach Siedler (Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 1898, S. 18) mit ammoniakalischem Chloroform geben alle kein so reines Coffein, genügen aber für eine Rohanalyse.

#### Semen Sinapis — Schwarzer Senf. (Nach der von K. Dieterich modifizierten E. Dieterichschen Methode.)

a) Senfölbestimmung. 5 g in einem Mörser sorgfältig zerquetschten Senfsamen bringt man in einen etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, setzt 100 ccm Wasser hinzu, verschließt den Kolben gut und stellt 2 Stunden bei 20 bis  $25^{\circ}\text{C}$  zurück. Man setzt dann 10 g Spiritus hinzu, verbindet mit einem Liebigschen Kühler, legt einen etwa 200 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm Ammoniakflüssigkeit vor und destilliert, indem man das Kühlerrohr eintauchen läßt, ohne Ölzusatz 50 bis

60 ccm über. Gleichzeitig verschließt man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen und führt ein zweites Rohr in ein zweites Kölbchen mit Ammoniakflüssigkeit. Auf diese Weise sind jegliche Verluste ausgeschlossen. Den Kühler spült man mit etwas Wasser nach und versetzt das Destillat mit überschüssiger Silbernitratlösung. Das Zusammenballen des Schwefelsilbers beschleunigt man durch Umschwenken und Erwärmen im Wasserbade. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn durch Filtrieren der heißen Flüssigkeit auf einem vorher mit Ammoniak, heißem Wasser, Alkohol und Äther nacheinander gewaschenen Filter, wäscht denselben mit heißem Wasser lege artis aus, verdrängt die wässrige Flüssigkeit mit starkem Alkohol und diesen wieder mit Äther. Der so behandelte Niederschlag trocknet rasch und leicht bei ca. 80° C und wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Ag<sub>2</sub>S gibt, mit 0,4311 multipliziert, die Menge Senföl, welche die angewandten 5 g Senfsamen geliefert hatten. Hat man Senföl, so löst man dasselbe in Alkohol auf, führt es in Thiosinamin über und verfährt dann wie oben. Je nachdem man nun den Schwefel oder das Isosulfocyanallyl bestimmen will, berechnet man auf ersteres oder wie oben auf letzteres<sup>1)</sup>.

Auch kann man das Senföl direkt in Silberlösung leiten und dann das überschüssige Silber mit Rhodanammonium zurücktitrieren [nach Gadamers<sup>2)</sup>], oder nach den Angaben des D. A. V. verfahren.

Grenzwerte (nach K. Dieterich): Siehe die nebenstehende Tabelle.

Vom indischen Senf sind 0,7% ätherisches Senföl die unterste zulässige Grenze.

b) Fettes Öl. Bei Senfkuchen oder Senfsamenpulver ist noch der zurückgebliebene Anteil des fetten Senföls durch Extraktion mit Äther im Soxhlet-Apparat zu bestimmen.

c) Aschegehalt. Derselbe ist ebenfalls bei Senfkuchen oder -pulver zu bestimmen.

## VII. Wurzeln — Radices.

Im allgemeinen lautet die Vorschrift, je nachdem wässriges oder alkoholisches Extrakt bestimmt wird, so:

a) Wässriges Extrakt. 10 g fein gepulverte Wurzel übergießt man in einem Becherglas mit 100 g kaltem Wasser und läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm Filtrat = 2 g Wurzel dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

Die zweite allgemeine Methode ist die Bestimmung des alkoholischen Extrakts. Man verfährt folgendermaßen:

b) Alkoholisches Extrakt. Man benutzt ein Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser und verfährt sonst wie bei der Bestimmung des wässrigen Extrakts.

<sup>1)</sup> Vgl. Zur Wertbestimmung des Senfsamens und der Senfpräparate. Pharm. Ztg. 1900, Nr. 79.

<sup>2)</sup> Vgl. Archiv d. Pharm. 1899, 100 und 185 und die Methode des D. A. IV.

Handelssorte	Körnung und äußere Beschaffenheit	Verlust bei	Asche der	Fettes Öl	In	Asche	Kthe-
		100° = Wasser- gehalt	ganzen Körner	= in Petrol- äther lös- liche Anteile	Petroläther unlöslich	des entfetteten Senfs	risches Öl
		%	%	%	%	%	%
1. Deutscher Senf . . .	mittelgroßkörnig	9,012	5,221	27,776	62,766	5,124	{1,174 {1,192 {1,242 {1,319
2. Türkischer Senf . . .	sehr feinkörnig	8,046	5,294	30,740	61,060	4,364	{1,160 {1,190
3. do. . . . .	do.	7,045	5,917	29,820	62,820	6,520	{1,302 {1,304
4. Holländischer Senf . .	kleinkörnig	8,005	6,019	27,744	64,244	5,412	{1,362 {1,378
5. Sizilianischer Senf . .	mittelgroßkörnig	7,402	4,040	33,028	59,364	3,956	{0,812 {0,845
6. Englischer Senf . . .	do.	7,882	4,277	26,584	65,524	4,200	{1,031 {1,042
7. do. . . . .	do.	7,370	4,592	29,480	63,116	4,420	{1,139 {1,161
8. Italienischer Senf . .	do.	6,795	4,758	35,636	58,060	4,160	{1,335 {1,347
9. Californischer Senf . .	do.	6,312	4,506	38,600	54,876	4,243	{0,855 {0,861
10. Indischer Braunsenf von 1899 . . . . .	großkörnig	5,448	7,635	40,320	54,524	5,077	{0,916 {0,943
11. Indischer Braunsenf von 1900 . . . . .	do.	6,065	7,195	37,888	55,840	5,995	{0,776 {0,800
12. Prank, Spielart des in- dischen Senfs . . . . .	kleinkörnig	6,416	5,384	36,040	57,480	4,715	{0,854 {0,862
13. Russischer Senf . . .	großkörnig	7,894	4,434	31,656	60,412	4,015	{0,980 {0,992
14. Sarepta-Senf (Spielart des russischen) . . . . .	do.	7,274	3,777	38,628	54,516	3,584	{0,697 {0,778
15. Gardal (Konsiersenf) (Spielart des russischen)	sehr großkörnig	8,137	3,558	24,388	67,560	3,477	{0,091 {0,093
16. Rumänischer Senf . .	mittelgroßkörnig	7,547	3,920	32,550	—	4,250	{0,715 {0,720
17. Russische Senfkuchen (durch Pressen vom fetten Öl befreit) . . .	gepreßte Stücke, wie die Bitter- mandelkuchen	9,012	14,031	11,580	80,092	8,459	{1,362 {1,373
Grenzwerte (von 1 bis 16)	—	5,448	3,777	24,388	54,516	3,477	0,091
Durchschnitte (von 1 bis 16)	—	—9,012 7,730	—7,635 5,706	—40,320 32,354	—67,500 61,038	—6,520 4,997	—1,378 0,734

**Radix Belladonnae — Tollkirschenwurzel.**

Alkaloidbestimmung (nach C. C. Keller). 12 g trockenes Belladonnawurzelpulver bringt man in ein Medizinglas und übergießt mit 90 g Äther und 30 g Chloroform und maceriert unter öfterem Umschütteln während 10 Minuten, darauf setzt man 10 g Ammoniak

(10 proz.) hinzu und maceriert unter öfterem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Hierauf setzt man 15 g Wasser hinzu, schüttelt während einiger Minuten kräftig durch, bis sich das Drogenpulver zusammengeballt hat, und gießt 100 g klar ab. Die abgegossene Flüssigkeit wird 3 mal mit Salzsäure (1 proz.) ausgeschüttelt. Nun wird wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroformäther ausgeschüttelt, im gewogenen Kölbchen eingedampft und gewogen.

Darauf wird der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit  $\frac{n}{10}$ -HCl oder  $H_2SO_4$  unter Verwendung von Hämatoxylin als Indicator titriert, 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Säure = 0,0289 g Atropin. Das Ergänzungsbuch 4. Ausgabe gibt als Methode der Alkaloidbestimmung die für Folia Belladonnae an und verlangt mindestens 0,30% Alkaloid.

Grenzwerte:

Wässriges Extrakt . . . . .	20,00 bis 23,33%
Alkaloid . . . . .	0,63 „ 0,70 „

Anforderungen: Soll nicht unter 0,5% Alkaloid haben.

#### Radix Gentianae — Enzianwurzel.

Extraktbestimmung. Zwecks Bereitung von Extrakt extrahiert man die Wurzel wie Cortex Frangulae unter 1, will man Fluidextrakt herstellen, extrahiert man in der schon mehrfach erwähnten Weise mit einem Gemisch gleicher Teile Weingeist und Wasser, für Tinkurbereitung extrahiert man mit 68 proz. Weingeist.

#### Radix Ipecacuanhae — Brechwurzel.

a) Prüfung nach dem D. A. V.

b) Emetinbestimmung (nach C. C. Keller). 12 g Ipecacuanhapulver werden im Extraktionsrohr entfettet, mittels Äther in ein tariertes Medizinglas von 200 ccm Inhalt gespült, der Äther auf 90 g ergänzt und 30 g Chloroform zugesetzt. Nach 5 Minuten gibt man 10 ccm 10 proz. Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung während  $\frac{1}{2}$  Stunde wiederholt kräftig um; dann setzt man 10 ccm Wasser hinzu und schüttelt 3 Minuten kräftig. 100 g der klaren Lösung = 10 g Droge gießt man ab, destilliert Äther und Chloroform ab, behandelt den Rückstand zur Beseitigung des Chloroforms 2 mal mit kleinen Mengen Äther, trocknet im Wasserbade, wiegt und titriert. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Säure = 0,0254 g Emetin.

Grenzwerte: Alkaloid 0,97 bis 3,20%.

Anforderungen: Soll nicht unter 1,99% Alkaloid haben und dem D. A. V entsprechen.

c) Extraktbestimmung: Brechwurzel zur Fluidextraktherstellung zieht man mit 90 proz. Weingeist aus, für Tinkurbereitung mit 68 proz. Weingeist, und um schließlich Brechwurzelsirup herzustellen, mit einem Gemisch aus 1 Teil Weingeist und 8 Teilen Wasser.

#### Radix Liquiritiae russica — Russisches Süßholz.

Extraktbestimmung. Will man Süßholz zur Extrakt- oder Sirupherstellung verwenden, so bestimmt man den Extraktgehalt auf heißem Wege in folgender Weise:

10 g möglichst fein zerschnittene oder grob gepulverte Süßholzwurzel übergießt man in einem am besten gleich mit Rührstab gewogenen Emailtopf mit 300 g kaltem Wasser und läßt unter öfterem Umrühren eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann erhitzt man unter häufigem Umrühren langsam zum Sieden und dampft auf etwa 210 g ein. Man läßt über Nacht stehen, ergänzt das verdunstete Wasser, rührt nochmals tüchtig durch und bringt das Ganze auf ein trockenes Filter. Von dem klaren Filtrat dampft man 20 ccm = 1,0 Wurzel in gewogenem Porzellanschälchen ein, trocknet bis zum konstanten Gewicht, wägt und berechnet auf Prozente.

Auf kaltem Wege kann man den Extraktgehalt in der schon mehrfach beschriebenen Weise bestimmen, indem man mit 99 g kaltem Wasser und 1 g Ammoniakflüssigkeit im geschlossenen Gefäße extrahiert. Zwecks Herstellung von weingeistigem Extrakt bzw. Sirup extrahiert man mit 100 ccm eines Gemisches von 49 g 90 proz. Weingeist, 48 g Wasser und 3 g Ammoniakflüssigkeit.

#### **Radix Ratanhiae — Ratanhiawurzel.**

a) Extraktbestimmung. Man bestimmt das wässrige Extrakt auf kaltem Wege wie bei *Secale cornutum*.

b) Identitätsprüfung. Nach dem D. A. V.

#### **Radix Senegae — Senegawurzel.**

Extraktbestimmung: Dieselbe ist in der Einleitung zu „Vegetabilien“, S. 732 genau beschrieben.

#### **Radix Valerianae — Baldrian.**

Extraktbestimmung: Dieselbe führt man in bekannter Weise mit einem Gemisch von gleichen Teilen Weingeist und Wasser aus.

### **VIII. Wurzelstöcke — Rhizomata.**

Für die Wurzelstöcke gilt dasselbe wie für die Wurzeln. Man bestimmt entweder — je nachdem es die Extraktvorschrift verlangt — das wässrige oder das alkoholische Extrakt, und zwar genau so, wie es bei den Wurzeln angegeben ist. Evtl. ist die Prüfung nach dem D. A. V. vorzunehmen.

Alkoholisches Extrakt bestimmt man bei *Rhizoma Calami*.

#### **Rhizoma Filicis — Farnwurzel.**

Extraktbestimmung. Man extrahiert 10 bis 20 g getrocknete und mittelfein gepulverte Farnwurzel im Soxhlet  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden mit Äther von 0,720 spez. Gewicht, dampft den Äther im gewogenen Kolben ab, trocknet und wägt.

#### **Rhizoma Galangae — Galgant.**

Extraktbestimmung. Man extrahiert mit 68 proz. Weingeist in bekannter Weise.

**Rhizoma Hydrastis — Hydrastisrhizom.**

a) Alkoholisches Extrakt. Man verfährt, wie unter „Wurzeln“ als allgemeine Methode angegeben.

b) Hydrastinbestimmung (nach C. C. Keller). Man führt dieselbe mit 12 g der Droge so aus wie bei der Brechwurzel (ohne aber dieselbe vorher zu entfetten), statt 120 Äther-Chloroform nimmt man dasselbe Gewicht Äther, dann 10 ccm 10 proz. Ammoniak und 15 ccm Wasser. 100 g der klaren Flüssigkeit = 10 g Droge werden mit  $\frac{1}{2}$  proz. Salzsäure ausgeschüttelt und so weiter verfahren, wie unter „Secale cornutum“ angegeben.

Grenzwerte:

Alkoholisches Extrakt . . . . .	20,04 bis 28,00%
Hydrastin . . . . .	1,26 „ 2,34 „

Anforderungen: Soll nicht unter 20% Extrakt, nicht unter 2,5% Hydrastin haben und dem D. A. V entsprechen.

c) Identitätsnachweis: Nach dem D. A. V.

**Rhizoma Rhei — Rhabarber.**

a) Extraktbestimmung. Man bestimmt entweder das wässrige Extrakt auf kaltem Wege wie vorher oder das weingeistige in der bekannten Weise mit einem Gemisch von 2 Teilen 90 proz. Weingeist und 3 Teilen Wasser, oder nach dem D. A. V mit gleichen Teilen Weingeist und Wasser. Hierbei sollen 35% Extrakt hinterbleiben.

b) Identitätsprüfung. Nach dem D. A. V.

c) Asche. Rhabarberpulver darf nach dem D. A. V höchstens 12% Aschengehalt aufweisen.

**Rhizoma Zingiberis — Ingwer.**

a) Extraktbestimmung. Man führt dieselbe nach der schon mehrfach angegebenen Methode aus, indem man entweder mit einem Gemisch von 1 Teil Weingeist und 8 Teilen Wasser, mit 68 oder 90 proz. Weingeist extrahiert.

b) Asche. Ingwerpulver soll nach dem D. A. V höchstens 7% Asche hinterlassen.

**IX. Zwiebeln — Bulbi.****Bulbus Scillae — Meerzwiebel.**

a) Extraktbestimmung. Unter möglichster Anlehnung an die betreffenden Herstellungsvorschriften extrahiert man die mittelfein gepulverten Meerzwiebeln entweder mit kaltem oder heißem Wasser bzw. mit 68 oder 90 proz. Weingeist nach den schon mehrfach beschriebenen Methoden.

b) Asche. Meerzwiebel darf beim Verbrennen höchstens 5% Aschenbestandteile hinterlassen.

## B. Galenische Präparate.

Nachdem die Herstellung der galenischen Präparate außer in den Apotheken auch ein Zweig der Großindustrie geworden ist, haben sich auch für diese Untersuchungsmethoden herausgebildet, und zwar deshalb, weil die hierzu verwendeten Rohmaterialien und Drogen — wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde — nicht nur großen Schwankungen unterworfen sind, sondern weil sie auch im Handel in so minderwertiger Form kursieren, daß logischerweise die daraus hergestellten galenischen Präparate minderwertig sein müssen. Wenn auch die Untersuchungsmethoden der galenischen Präparate, beispielsweise der Tinkturen und Extrakte, noch nicht als abgeschlossen gelten können, so haben wir doch — abgesehen von den Forderungen des D. A.<sup>1)</sup> — eine ziemliche Anzahl von Methoden, welche uns sehr wohl instand setzen, über die betreffenden Präparate, ihre Güte und die dazu verwendeten Drogen ein einigermaßen brauchbares Urteil zu fällen.

Die diesbezüglichen nach der Praxis aufgestellten Anforderungen und Bestimmungen sind in einer Abhandlung „Die Wertbestimmung der galenischen Präparate“ von K. Dieterich und H. Mix in der Pharmaz. Zentralhalle 1909, Nr. 25 u. 36, zusammengefaßt.

Folgende tabellarische Aufstellung gibt nach obigen Autoren den Stand der wissenschaftlichen Prüfung wieder; die in gewöhnlicher Schrift gesetzten Anforderungen sind die des D. A. V und des Deutsch. Apoth.-Ver., die in Kursivschrift diejenigen, welche außerdem maßgebend sind. Um ein einwandfreies Urteil zu fällen, müssen nicht einzelne, sondern alle aufgezählten Bestimmungen durchgeführt werden.

- Acetum aromaticum** D. A. V, **Aromatischer Essig:** Aussehen (klar), Farblosigkeit, Geruch, Mischbarkeit mit Wasser — *spez. Gewicht, % Essigsäure.*
- **Colchici** D. Ap.-Ver., **Zeitlosenessig:** Aussehen (klar), Farbe — *spez. Gewicht, % Essigsäure.*
- **Digitalis** D. Ap.-Ver., **Fingerhutessig:** Aussehen (klar), Farbe, Geruch, Geschmack — *spez. Gewicht, % Essigsäure.*
- **Sabadillae** D. A. V, **Sabadillessig:** Aussehen (klar), Farbe, Geruch — *spez. Gewicht, % Essigsäure.*
- **Scillae** D. A. V, **Meerzwiebelessig:** Aussehen (klar), Farbe, Geruch, Geschmack, *spez. Gewicht, % Essigsäure* —.
- Aether cantharidatus** D. Ap.-Ver., **Spanischfliegenäther:** Aussehen (klar), Farbe, Reaktion gegen Lackmuspapier — *spez. Gewicht.*
- Aqua Amygdalarum amararum** D. A. V, **Bittermandelwasser:** *Spez. Gewicht, Aussehen (klar oder fast klar), Reaktion gegen Lackmuspapier, Prüfung auf Benzaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin, Prüfung auf Überschreitung des Höchstgehaltes an freiem Cyanwasserstoff, % Gesamt-Cyanwasserstoff — Geruch, Geschmack, Prüfung auf völlige Flüchtigkeit.*
- **aromatica** D. Ap.-Ver., **Aromatisches Wasser:** Aussehen (trübe), Farblosigkeit, Geruch — *Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*

<sup>1)</sup> Das neue D. A. V hat von den Prüfungen der galenischen Präparate oder, wie dasselbe sagt, „der pharmazeutischen Zubereitungen“ in der Erwartung abgesehen, daß der Apotheker diese Präparate möglichst selbst herstellt.

- Aqua Asae foetidae composita** D. Ap.-Ver., **Zusammengesetztes Asantwasser:** Aussehen (trübe), Geruch — *Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Aurantii Florum** D. Ap.-Ver., **Pomeranzenblütenwasser:** Aussehen (klar oder schwach trübe), Farblosigkeit (höchstens blaßgelblich), Geruch, Prüfung auf Schwermetallsalze — *Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Chamomillae** D. Ap.-Ver., **Kamillenwasser:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Cinnamomi** D. A. V, **Zimtwater:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **destillata** D. A. V, **Destilliertes Wasser:** Aussehen (klar), Farblosigkeit, Geruchlosigkeit, Geschmacklosigkeit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Prüfung auf Salzsäure, Schwefelsäure, Calciumsalze, freies Ammoniak, Ammoniumsalsze, Schwermetallsalze, Kohlensäure, organische Stoffe, salpetrige Säure, auf Überschreitung des Höchstgehaltes an Verdampfungsrückstand —.
- **Foeniculi** D. A. V, **Fenchelwasser:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Fructus Quercus Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Eichelwasser:** Aussehen (klar) — *spez. Gewicht.*
- **Lauro-Cerasi** D. Ap.-Ver., **Kirschlorbeerwasser:** Spez. Gewicht, Aussehen (klar oder fast klar), Prüfung auf völlige Flüchtigkeit — *Reaktion gegen Lackmuspapier, Prüfung auf Benzaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin, Prüfung auf Überschreitung des Höchstgehaltes an freiem Cyanwasserstoff, % Gesamt-Cyanwasserstoff nach der Vorschrift des D. A. V für Aqua Amygdalarum amararum, Geruch, Geschmack.*
- **Matico** D. Ap.-Ver., **Maticowasser:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Melissae** D. Ap.-Ver., **Melissenwasser:** Aussehen (klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Menthae crispae** D. Ap.-Ver., **Krauseminzwasser:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **piperitae** D. A. V, **Pfefferminzwasser:** Aussehen (klar bzw. etwas trübe) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **— spirituosä** D. Ap.-Ver., **Weingeistiges Pfefferminzwasser:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Nicotianae Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Tabakwasser:** Aussehen (klar), Farblosigkeit — *Geruch, spez. Gewicht.*
- **Opii** D. Ap.-Ver., **Opiumwasser:** Aussehen (klar), Farblosigkeit, Geruch — *Geschmack, spez. Gewicht.*
- **Petroselinii** D. Ap.-Ver., **Petersilienwasser:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Quassiae Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Quassiwasser:** Aussehen (klar) — *Geschmack, Identitätsnachweis, spez. Gewicht.*
- **Rosae** D. A. V, **Rosenwasser:** Aussehen (fast klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Rubi Idaeii** D. Ap.-Ver., **Himbeerwasser:** Aussehen (klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht.*
- **Salviae** D. Ap.-Ver., **Salbeiwasser:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Sambuci** D. Ap.-Ver., **Holunderblütenwasser:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Strychni Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Brechnußwasser:** Aussehen (klar) — *Geschmack, spez. Gewicht.*
- **Tiliae** D. Ap.-Ver., **Lindenblütenwasser:** Aussehen (klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- **Valerianae** D. Ap.-Ver., **Baldrianwasser:** Aussehen (trübe bzw. klar) — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*

- Aqua vulneraria spirituosa** D. Ap.-Ver., Weiße Arquebusade, Weingeistige Wundwasser: Aussehen (trübe), Geruch — *Geschmack, spez. Gewicht, % ätherisches Öl.*
- Charta sinapisata** D. A. V, Senfpapier: Prüfung auf festes Anhaften des Senfüberzuges am Papier, Geruch (weder sauer noch ranzig), sofortiges Auftreten des Senfölgerruches nach dem Eintauchen in Wasser, Senfölggehalt auf 100 qcm — *Senfmehlgehalt auf 100 qcm.*
- Collemplastra** D. A. V, Kautschukpflaster: — *Äußere Beschaffenheit, Farbe, Klebkraft, % Kautschuk.*
- Collemplastrum adhaesivum** D. A. V, Kautschukheftpflaster: Farbe, Klebkraft — *% Kautschuk. Äußere Beschaffenheit (nicht spröde).*
- **Zinci** D. A. V, Zinkkautschukpflaster: Farbe, Klebkraft — *Äußere Beschaffenheit (nicht spröde), % Kautschuk.*
- Decoctum Sarsaparillae compositum fortius** D. A. V, Stärkere Sarsaparillabkochung: — *Geschmack.*
- — — **mitius** D. A. V, Schwächere Sarsaparillabkochung: — *Geschmack.*
- — **mitius** D. Ap.-Ver., Schwächere Sarsaparillabkochung: — *Geschmack.*
- **Zittmanni** D. A. V, Zittmannsche Abkochung: — *Geschmack, Identitätsnachweis (Quecksilber).*
- Electuaria** D. A. V, Latwergen: Prüfung auf gleichmäßige Beschaffenheit — *Farbe, Geschmack.*
- Electuarium e Senna** D. A. V, Sennalatwerge: Farbe, Prüfung auf gleichmäßige Beschaffenheit — *Geschmack.*
- **Theriaca** D. Ap.-Ver., Theriak: Farbe, Prüfung auf gleichmäßige Beschaffenheit — *Geschmack.*
- Elixir amarum** D. A. IV, Bitteres Elixir: Aussehen (klar), Farbe — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % Trockenrückstand.*
- **Aurantii compositum** D. A. V, Pomeranzenelixir: Aussehen (klar), Farbe, Geschmack — *Geruch, spez. Gewicht, % Trockenrückstand.*
- **Chinae** D. Ap.-Ver., Chinaelixir: — *Aussehen (klar), Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % Trockenrückstand.*
- **Condurango cum Peptono** D. Ap.-Ver., Condurangoelixir mit Pepton: — *Aussehen (klar), Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % Trockenrückstand.*
- **e Succo Liquiritiae** D. A. V, Brustelixir: Farbe, Prüfung auf Bodensatz — *Aussehen (klar), Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % Trockenrückstand.*
- **Proprietatis Paracelsi** D. Ap.-Ver., Saures Aloeelixir: Aussehen (klar), Farbe — *Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, % Trockenrückstand.*
- Emplastra** D. A. V u. D. Ap.-Ver., Pflaster: — *Bestimmung des Blei- bzw. Quecksilbergehaltes, Isolierung der Fett- bzw. Ölsäuren, % Verlust bei 100° C, Geruch.*
- Emplastra extensa** D. A. V u. D. Ap.-Ver., Gestrichene Pflaster: Prüfung der Dicke der Pflasterschicht, dieselbe soll 1 mm nicht überschreiten. — *Dieselben Bestimmungen wie vorher genannt mit Ausnahme des Verlustes bei 100° C, nachdem man von einer bestimmten gemessenen Fläche die Pflastermasse durch geeignete Lösungsmittel entfernt hat. Bestimmung der auf einer bestimmten gemessenen Fläche befindlichen Pflastermasse durch Zurückwägen des nach dem Ablösen verbleibenden bei 100° C getrockneten Stoffes (Schürting, Seide usw.).*
- Emplastrum ad Fonticulos** D. Ap.-Ver., Fontanellpflaster: Klebkraft —
- **adhaesivum** D. A. V, Heftpflaster: Farbe, Klebkraft —
- — **anglicum** D. Ap.-Ver., Englisches Pflaster: Äußere Beschaffenheit (glänzendes Aussehen), Klebkraft —
- **Ammoniaci** D. Ap.-Ver., Ammoniakpflaster: Farbe —
- **aromaticum** D. Ap.-Ver., Aromatisches Pflaster: Farbe, Geruch —
- **Asae foetidae** D. Ap.-Ver., Asantpflaster: Farbe, Geruch —
- **Belladonnae** D. Ap.-Ver., Belladonnapflaster: Farbe —
- **Cantharidum d'Albespeyres** D. Ap.-Ver., Albespeyres Pflaster: Farbe, Klebkraft —

- Emplastrum Cantharidum ordinarium** D. A. V, **Spanischfliegenpflaster:** Farbe, äußere Beschaffenheit (weich) —.
- — **perpetuum** D. A. V, **Immerwährendes Spanischfliegenpflaster:** Farbe, äußere Beschaffenheit (hart) —.
- — **pro uso veterinario** D. A. V, **Spanischfliegenpflaster für tierärztlichen Gebrauch:** Farbe, äußere Beschaffenheit (hart) —
- **Cerussae** D. A. V, **Bleiweißpflaster:** Farbe —.
- **Conii** D. Ap.-Ver., **Schierlingpflaster:** Farbe —.
- **consolidans** D. Ap.-Ver., **Galmeipflaster:** Farbe —.
- **fuscum** D. Ap.-Ver., **Braunes Pflaster:** Farbe, äußere Beschaffenheit (zähe) —.
- — **camphoratum** D. A. V, **Mutterpflaster:** Farbe, äußere Beschaffenheit (zähe), Geruch —.
- **Galbani croceatum** D. Ap.-Ver., **Safranhaltiges Galbanumpflaster:** Farbe —.
- **Hydrargyri** D. A. V, **Quecksilberpflaster:** Farbe, Feinheitsgrad der Quecksilberverreibung, % Quecksilber —.
- **Hyoscyami** D. Ap.-Ver., **Bilsenkrautpflaster:** Farbe —.
- **Lithargyri** D. A. V, **Bleipflaster:** Farbe, Prüfung auf ungebundene Bleiglätte —.
- — **compositum** D. A. V, **Gummipflaster, Gelbes Zugpflaster:** Geruch, Farbe —.
- — **molle** D. Ap.-Ver., **Weiches Mutterpflaster:** Farbe —.
- **Melliloti** D. Ap.-Ver., **Steinkleepflaster:** Farbe —.
- **Mezerei cantharidatum** D. Ap.-Ver., **Spanischfliegen - Seidelbastpflaster:** —.
- **Minii rubrum** D. Ap.-Ver., **Rotes Mennigepflaster:** Farbe, Geruch —.
- **opiatum** D. Ap.-Ver., **Opiumpflaster:** Farbe —.
- **oxyroceum** D. Ap.-Ver., Farbe, äußere Beschaffenheit (zähe) —.
- **Picis** D. Ap.-Ver., **Pechpflaster:** Farbe, Aussehen (durchscheinend) —.
- — **irritans** D. Ap.-Ver., **Reizendes Pechpflaster:** Farbe —.
- **saponatum** D. A. V, **Seifenpflaster:** Farbe, äußere Beschaffenheit (darf nicht schlüpfrig sein) —.
- — **salicylatum** D. A. V, **Salicylseifenpflaster:** Farbe —.
- Extracta** D. A. V u. D. Ap.-Ver., **Extrakte:** Prüfung der filtrierten Lösung, der beim Verbrennen von 2 g Extrakt zurückbleibenden, in 5 ccm verdünnter Salzsäure durch Erwärmen gelösten Asche mit Schwefelwasserstoffwasser auf: *Schwermetallsalze* — % *Feuchtigkeit*, % *Asche*, % *Kaliumcarbonat in der Asche*.
- Extractum Absinthii** D. A. V, **Wermutextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack — % *Feuchtigkeit*, % *Asche*, % *Kaliumcarbonat in der Asche*, *Identität*.
- **Aconiti Tuberum** D. Ap.-Ver., **Aconitknollensextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Identität*, % *Alkaloid*.
- **Aloes** D. A. V, **Aloextract:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Geschmack, Löslichkeit in Wasser und Verhalten bei weiterem Zusatz von Wasser —.
- **Aurantii Corticis** D. Ap.-Ver., **Pomeranzenschalenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch*, *Geschmack*.
- **Belladonnae** D. A. V, **Tollkirschenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, % *Hyoscyamin*, *Identitätsreaktionen auf Atropin* —.
- **Calabar** D. Ap.-Ver., **Kalabarbohnenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser —.
- **Calami** D. A. V, **Kalmusextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch*.
- **Cannabis indicae** D. Ap.-Ver., **Indischhanfextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Weingeist — *Geruch*.

- Extractum Cardui benedicti** D. A. V, **Kardobenediktenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack —.
- **Cascaræ sagradae siccum** D. Ap.-Ver., **Trockenes Sagraeextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack —.
- **Cascarillae** D. A. V, **Caskarilleextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack —.
- **Catechu** D. Ap.-Ver., **Catechueextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Identität, Farbe, Löslichkeit in Wasser —.
- **Centaurii** D. Ap.-Ver., **Tausendgüldenkrautextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Chamomillae** D. Ap.-Ver., **Kamillenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch*.
- **Chelidonii** D. Ap.-Ver., **Schöllkrautextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit —.
- **Chinae aquosum** D. A. V, **Wässeriges Chinaextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dünnes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack, % Alkaloide, Identitätsreaktion —.
- **Chinae spirituosum** D. A. V, **Weingeistiges Chinaextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack, % Alkaloide, Identitätsreaktion —.
- **Cinae** D. Ap.-Ver., **Zitwersamenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dünnes Extrakt), Farbe, Unlöslichkeit in Wasser —.
- **Colchici Semen** D. Ap.-Ver., **Zeitlosensamenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Colocynthidis** D. A. V, **Koloquinthenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack —.
- **compositum** D. Ap.-Ver., **Zusammengesetztes Koloquinthenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack —.
- **Colombo** D. Ap.-Ver., **Colomboextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Condurango** D. Ap.-Ver., **Condurangoextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch, Geschmack, Bitterstoff- und Glykosidnachweis nach dem D. A. V, wie bei Extr. Condurango fluidum D. A. V.*
- **Conii** D. Ap.-Ver., **Schierlingextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Cubebærum** D. A. V, **Cubebenextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dünnes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in einer Äther-Weingeistmischung, Unlöslichkeit in Wasser, Geschmack, Identität — *Verseifungszahl (nicht über 85, sonst Verdacht auf Verfälschung mit fetten Ölen)*.
- **Digitalis** D. Ap.-Ver., **Fingerhutextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Dulcamaræ** D. Ap.-Ver., **Bittersüßextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Ferri pomati** D. A. V, **Eisenhaltiges Apfelextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack, % Eisen —.
- **Filicis** D. A. V, **Farnextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dünnes Extrakt), Prüfung auf völlige Freiheit von Äther durch den Geruch, Farbe, Unlöslichkeit in Wasser, Geschmack, mikroskopische Prüfung auf Stärkekörnchen — % *Filixsäure, Prüfung auf fette Öle, besonders Ricinusöl, durch 95 proz. Weingeist*.
- **Frangulae siccum** D. Ap.-Ver., **Trockenes Faulbaumextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Gentianæ** D. A. V, **Enzianextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack —.

- Extractum Graminis** D. Ap.-Ver., **Queckenextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Granati** D. Ap.-Ver., **Granatrindensextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — % *Alkaloid*, *Geschmack*.
- **Gratiolae** D. Ap.-Ver., **Gottesgnadenkrautextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Hamamelidis** D. Ap.-Ver., **Hamamelisextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt) — *Geschmack*.
- **Helenii** D. Ap.-Ver., **Alantwurzelextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch*, *Geschmack*.
- **Hydrastis siccum** D. Ap.-Ver., **Trockenes Hydrastisextrakt**: Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*, *Identitätsprüfungen* und % *Alkaloid*, *wie bei Extractum Hydrastis fluidum* D. A. V.
- **Hyoseyami** D. A. V., **Bilsenkrautextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, % *Hyoseyamin*, *Identitätsreaktionen auf Atropin* —.
- **Juglandis Foliorum** D. Ap.-Ver., **Nußblätterextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser —.
- **Nucum** D. Ap.-Ver., **Nußschalenextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser —.
- **Lactuae virosae** D. Ap.-Ver., **Gifflattichextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch*, *Geschmack*.
- **Levistici** D. Ap.-Ver., **Liebstöckelextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser —.
- **Liquiritiae Radicis** D. Ap.-Ver., **Süßholzextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*, % *Glycyrrhizin*.
- **Malti** D. Ap.-Ver., **Malzextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, *Geschmack* — % *Maltose*, % *Dextrin*, *Geruch*.
- **Mezerei aethereum** D. Ap.-Ver., **Ätherisches Seidelbastextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dünnem Extrakt), Farbe, Unlöslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Millefolii** D. Ap.-Ver., **Schafgarbenextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, *Geruch*, *Geschmack* — *Löslichkeit in Wasser*.
- **Myrrhae** D. Ap.-Ver., **Myrrhenextrakt**: Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, *Geruch*, *Geschmack*, Löslichkeit in Wasser —.
- **Opi** D. A. V., **Oplumextrakt**: Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, *Geschmack*, Löslichkeit in Wasser, % *Morphin* — *Geruch*.
- **Pimpinellae** D. Ap.-Ver., **Bibernelleextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, *Geschmack* — *Löslichkeit in Wasser*, *Geruch*.
- **Pini silvestris** D. Ap.-Ver., **Kiefernadelextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dünnem Extrakt), Farbe, *Geruch* — *Löslichkeit in Wasser*.
- **Pulsatillae** D. Ap.-Ver., **Küchenschellenextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch*, *Geschmack*.
- **Quassiae** D. Ap.-Ver., **Quassiaholzextrakt**: Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Quebracho** D. Ap.-Ver., **Quebrachoextrakt**: Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **siccum** D. Ap.-Ver., **Trockenes Quebrachoextrakt**: Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Ratanhiae** D. Ap.-Ver., **Ratanhiaextrakt**: Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Aussehen (glänzend), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack*.
- **Rhei** D. A. V., **Rhabarberextrakt**: Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, *Geschmack* —.

- Extractum Rhei compositum D. A. V, Zusammengesetztes Rhabarberextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack —.
- **Sabinae D. Ap.-Ver., Sadebaumextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch, Geschmack.*
- **Sarsaparillae D. Ap.-Ver., Sarsaparilleextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack, wässrige Lösung schäumt beim Schütteln.*
- **Scillae D. Ap.-Ver., Meerzwiebelextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack.*
- **Secalis cornuti D. A. V, Mutterkornextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Geruch, Reaktion gegen Lackmuspapier, Löslichkeit in Wasser und in einem Gemisch von Wasser und Weingeist —.
- **Senegae D. Ap.-Ver., Senegaextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch, Geschmack, wässrige Lösung schäumt beim Schütteln stark.*
- **Stramonii D. Ap.-Ver., Stechapfelextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack.*
- **Strychni D. A. V, Brechnußextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack, Identitätsprüfung, % Alkaloid —.
- **— aquosum D. Ap.-Ver., Wässriges Brechnußextrakt:** Äußere Beschaffenheit (trockenes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack, Identitätsprüfung und % Alkaloid nach dem D. A. V, wie unter Extr. Strychni angegeben.*
- **Taraxaci D. A. V, Löwenzahnextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack.*
- **Trifolii fibrini D. A. V, Bitterkleeextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geschmack.*
- **Valerianae D. Ap.-Ver., Baldrianextrakt:** Äußere Beschaffenheit (dickes Extrakt), Farbe, Löslichkeit in Wasser — *Geruch, Geschmack.*
- Extracta fluida D. A. V u. D Ap.-Ver., Fluidextrakte:** Prüfung auf Schwermetallsalze, wie unter Extracta genau angegeben, Prüfung auf Klarheit — *spez. Gewicht, % Trockenrückstand, % Asche, Capillaranalyse.*
- Extractum Adonidis fluidum D. Ap.-Ver., Adonisfluidextrakt:** Farbe — *Klarheit, Geschmack.*
- **Aurantil fluidum D. Ap.-Ver., Pomeranzenschalenfluidextrakt:** — *Geruch, Geschmack, Farbe, Klarheit.*
- **Buceo fluidum D. Ap.-Ver., Bukkoffluidextrakt:** — *Geruch, Geschmack, Farbe, Klarheit.*
- **Bursae pastoris fluidum D. Ap.-Ver., Hirtentäschelkrautfluidextrakt:** Farbe — *Geruch, Geschmack.*
- **Cascaræ sagradae fluidum D. A. V, Sagradafluidextrakt:** Farbe, Geschmack, Identität — *Geruch.*
- **— — — examaratum D. Ap.-Ver., Entbittertes Sagradafluidextrakt:** Klarheit, Farbe, Geschmack, % Trockenrückstand bei 110° C — *Geruch, Identität wie bei Extr. Cascaræ sagradae fluidum D. A. V.*
- **Castanae fluidum D. Ap.-Ver., Kastanienfluidextrakt:** Farbe, Mischbarkeit mit Wasser — *Geschmack.*
- **Chinae fluidum D. A. V, Camaf fluidextrakt:** Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, Mischbarkeit mit Wasser und mit Weingeist, % Alkaloid, Identitätsprüfung —.
- **Cocae fluidum D. Ap.-Ver., Kokafluidextrakt:** — *Geruch, Geschmack, % Alkaloid, Identität.*
- **Colae fluidum D. Ap.-Ver., Kolafluidextrakt:** Farbe — *Geschmack, % Alkaloid, Identität.*
- **Condurango fluidum D. A. V, Kondurangoffluidextrakt:** Farbe, Geruch, Geschmack, Identität, Bitterstoff- und Glykosidnachweis —.
- **Coto fluidum D. Ap.-Ver., Kotoffluidextrakt:** — *Geschmack, Identität.*

- Extraktum Djambu fluidum** D. Ap.-Ver., **Djambufluidextrakt**: — *Geruch, Geschmack.*
- **Fabianae imbricatae fluidum** D. Ap.-Ver., **Pichifluidextrakt**: — *Geruch, Geschmack.*
- **Frangulae fluidum** D. A. V, **Faulbaumfluidextrakt**: Farbe, Geschmack, Identität —.
- — — **examaratum** D. Ap.-Ver., **Entbittertes Faulbaumfluidextrakt**: Klarheit, Farbe — *Geschmack, Identität.*
- **Gossypii fluidum** D. Ap.-Ver., **Baumwollwurzelfluidextrakt**: Farbe — *Geschmack.*
- **Granati fluidum** D. A. V, **Granatrindenfluidextrakt**: Farbe, Geschmack, Mischbarkeit mit Weingeist und mit Wasser, % Granatrindenalkaloide — *Identität.*
- **Grindeliae fluidum** D. Ap.-Ver., **Grindeliafluidextrakt**: Farbe — *Geruch, Geschmack.*
- **Hamamelidis fluidum** D. Ap.-Ver., **Hamamelisfluidextrakt**: Farbe — *Geschmack.*
- **Hydrastis fluidum** D. A. V, **Hydrastisfluidextrakt**: Farbe, Färbekraft für Wasser, Prüfung auf Berberin, % Trockenrückstand, Identitätsreaktion auf Hydrastinin, % Hydrastin — *Geruch, Geschmack.*
- **Liquiritiae fluidum** D. Ap.-Ver., **Süßholzfluidextrakt**: — *Geruch, Geschmack, % Glycyrrhizin.*
- **Maydis Stigmatum fluidum** D. Ap.-Ver., **Maisgriffelfluidextrakt**: Farbe Geruch, Geschmack, Mischbarkeit mit Wasser, Reaktion auf Lackmuspapier —.
- **Myrtilli fluidum** D. Ap.-Ver., **Heidelbeerblätterfluidextrakt**: — *Geschmack.*
- **Piscidiae fluidum** D. Ap.-Ver., **Piscidiafluidextrakt**: Farbe, Geschmack, Verhalten bei Wasserzusatz — *Geruch.*
- **Pulsatillae fluidum** D. Ap.-Ver., **Küchenschellenfluidextrakt**: — *Geruch, Geschmack.*
- **Rhois aromaticae fluidum** D. Ap.-Ver., **Fluidextrakt aus der Wurzelrinde des aromatischen Sumach**: — *Geschmack.*
- **Sarsaparillae fluidum** D. Ap.-Ver., **Sarsaparillfluidextrakt**: — *Geschmack.*
- **Secalis cornuti fluidum** D. A. V, **Mutterkornfluidextrakt**: Farbe, Klarheit, Geruch, Reaktion gegen Lackmuspapier, Mischbarkeit mit Wasser, Trübung mit Weingeist — *Geschmack.*
- **Simarubae fluidum** D. A. V, **Simarubafluidextrakt**: Farbe, Geschmack, Mischbarkeit mit Weingeist und mit Wasser —.
- **Syzygi Jambolani Corticis fluidum** D. Ap.-Ver., **Syzygiumrindenfluidextrakt**: — *Geschmack.*
- **Thymi fluidum** D. Ap.-Ver., **Thymianfluidextrakt**: Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **Valerianae fluidum** D. Ap.-Ver., **Baldrianfluidextrakt**: — *Farbe, Geruch, Geschmack, Identität.*
- **Viburni prunifolii fluidum** D. Ap.-Ver., **Viburnumfluidextrakt**: Farbe, Reaktion gegen Lackmuspapier — *Geruch, Geschmack.*
- Ferrum albuminatum siccum** D. Ap.-Ver., **Eisenalbuminat**: Äußere Beschaffenheit, Farbe, Geruchlosigkeit, Geschmacklosigkeit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Natronlauge und Wasser, Eigenschaften dieser Lösung, Prüfung dieser Lösung nach den Anforderungen des D. A. V an Liq. Ferri albuminati, % Glührückstand — % *Eisen.*
- **carbonicum saccharatum** D. A. V, **Zuckerhaltiges Ferrocyanat**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geschmack, Löslichkeit in Salzsäure, Nachweis von Ferri- und Ferrosalz, Prüfung auf Schwefelsäure, % Eisen — % *Glührückstand.*
- **jodatum saccharatum** D. Ap.-Ver., **Zuckerhaltiges Eisenjodür**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Löslichkeit in Wasser, Nachweis von Jod —.

- Ferrum oxydatum saccharatum** D. A. V, **Eisenzucker**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geschmack, Löslichkeit in Wasser, Eigenschaften der wässrigen Lösung, Prüfung auf Salzsäure, % Eisen — % *Glührückstand*.
- **peptonatum** D. Ap.-Ver., **Eisenpeptonat**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Löslichkeit in Wasser, Reaktion der wässrigen Lösung gegen Lackmus, Verhalten der wässrigen Lösung beim Kochen, beim Zusatz von Weingeist und beim Kochen mit Salzsäure, % Eisen — % *Glührückstand*.
- Ferro-Manganum peptonatum, Eisen-Mangan-Peptonat**: — *Löslichkeit in Wasser, % Glührückstand, % Eisen, % Mangan.*
- **saccharatum, Eisen-Mangan-Saccharat**: — *Löslichkeit in Wasser, % Glührückstand, % Eisen, % Mangan.*
- Infusum Sennae compositum** D. A. V, **Wiener Trank**: Farbe, Klarheit — *Geruch, Geschmack.*
- **triplex, Dreifacher Wiener Trank**: — *Löslichkeit in Wasser, % Feuchtigkeit, % Asche, Kaliumcarbonat in der Asche, Geschmack, Prüfung der Asche auf Schwermetallsalze wie unter Extracta beschrieben.*
- Linimentum ammoniato-camphoratum** D. A. V, **Flüchtiges Campherliniment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch, Verhalten bei längerem Stehen —.
- **ammoniatum** D. A. V, **Flüchtiges Liniment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch, Verhalten bei längerem Stehen —.
- **saponato-ammoniatum** D. Ap.-Ver., **Flüssiges Seifenliniment**: Äußere Beschaffenheit (klar bzw. wenig trübe) —.
- **camphoratum** D. A. V, **Opodeldok**: Äußere Beschaffenheit, Farbe, Geruch, Verhalten bei geringster Erwärmung —.
- Liquor Aluminiumi acetici** D. A. V, **Aluminiumacetatlösung**: Spez. Gewicht, Klarheit, Farblosigkeit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Geruch, Geschmack, Verhalten beim Erhitzen mit Kaliumsulfat im Wasserbad und Wiedererkalten, Prüfung auf Arsenverbindungen, Eisen-salze, Blei- und Kupfersalze, Aluminium-, Calcium- und Magnesium-sulfat, % Aluminiumoxyd —.
- **crudus** D. Ap.-Ver., **Rohe Aluminium(oxyd)acetatlösung**: Klarheit, Farblosigkeit, Geruch, Reaktion gegen Lackmuspapier, Geschmack, Verhalten beim Erhitzen und gegen Kalilauge, Prüfung auf Schwermetallsalze, % Aluminiumoxyd — *spez. Gewicht.*
- **acetico-tartarici** D. A. V, **Aluminiumacetotartratlösung**: Klarheit, Farbe, äußere Beschaffenheit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, Identitätsprüfungen, Prüfung auf Schwermetallsalze, % Trockenrückstand —.
- **Ammonii acetici** D. A. IV, **Ammoniumacetatlösung**: Spez. Gewicht, Prüfung auf Schwermetallsalze, Sulfate, Chloride —.
- **anisatus** D. A. V, **Anisöhlhaltige Ammoniakflüssigkeit**: Klarheit, Farbe, Geruch, spez. Gewicht, Prüfung auf völlige Flüchtigkeit. —.
- **carbonici** D. Ap.-Ver., **Ammoniumcarbonatlösung**: Klarheit, Farblosigkeit, Prüfung auf völlige Flüchtigkeit, spez. Gewicht —.
- **pyro-oleosi** D. Ap.-Ver., **Brenzlige Ammoniumcarbonatlösung**: Klarheit, Farbe, Prüfung auf völlige Flüchtigkeit, spez. Gewicht —.
- **succinici** D. Ap.-Ver., **Ammoniumsuccinatlösung**: Klarheit, Prüfung auf Neutralität, auf völlige Flüchtigkeit, Farbe, spez. Gewicht, Verhalten beim Mischen mit Weingeist —.
- **Calcii chlorati Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Calciumchlorid-lösung**: Klarheit, Farblosigkeit — % *Chlorcalcium, spez. Gewicht, Identitätsprüfung.*
- **sulfurati, Vlemineckxsche Lösung**: Farbe, Identitätsreaktionen auf Calciumsalze und Schwefelwasserstoff — *spez. Gewicht.*
- **Carbonis detergens** D. Ap.-Ver., **Steinkohlenteerlösung**: Klarheit, Farbe —.

- Liquor Cresoli saponatus D. A. V. Kresolseifenlösung:** Spez. Gewicht, Klarheit, Farbe, äußere Beschaffenheit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Geruch, Löslichkeit in Wasser, Glycerin, Weingeist, Petroleumbenzin, Prüfung auf höher siedende Kohlenwasserstoffe und Harzseife, % Kresol, Prüfung des abgeschiedenen Kresols nach der Vorschrift des D. A. V. —
- **Ferri albuminati D. A. V. Eisenalbuminatlösung:** Farbe, Klarheit, Aussehen im auffallenden Licht, Reaktion gegen Lackmuspapier, spez. Gewicht, Geruch, Geschmack, Identitätsprüfungen auf Eiweiß und Eisen, Prüfung auf ungebundenes Eiweiß, fremde Eisensalze, überschüssiges Natriumhydroxyd und Chloride, % Eisen — % *Trockenrückstand*, % *Glührückstand*.
- **Ferri albuminati saccharatus D. Ap.-Ver., Versüßte Eisenalbuminatessenz:** — *Spez. Gewicht, % Trockenrückstand, % Glührückstand, % Eisen, Geruch, Geschmack, Klarheit.*
- **chlorati D. Ap.-Ver., Eisenchloridlösung:** Klarheit, Farbe, spez. Gewicht, Verhalten gegen Weingeist und Schwefelwasserstoffwasser, Prüfung auf Kupferverbindungen, Blei- und andere Schwermetallsalze und Sulfate —
- **oxychlorati dialysati D. A. V. Dialysierte Eisenoxychloridlösung:** Spez. Gewicht, Klarheit, Farbe, Reaktion gegen Lackmuspapier, Geschmack, Identitätsprüfung auf Oxychlorid, Eisenchlorid, Ammoniumchlorid, Kupfersalze, Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalze, Prüfung auf unzulässig hohen Chloridgehalt, % Eisen —
- **peptonati D. Ap.-Ver., Eisenpeptonatessenz:** — *Spez. Gewicht, % Trockenrückstand, % Glührückstand, % Eisen, Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack.*
- **subacetici D. Ap.-Ver., Basisch-Ferriacetatlösung:** Spez. Gewicht, Farbe, Geruch, Identitätsprüfung durch Erhitzen, Prüfung auf Oxydsalz, Prüfung auf Abwesenheit von Oxydsalzen, Prüfung auf Kupfer- und andere Schwermetallsalze, Prüfung auf Sulfate, Chloride, Prüfung auf Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen, Prüfung auf zu hohen Essigsäuregehalt, % Eisen —
- **sesquichlorati D. A. V. Eisenchloridlösung:** Klarheit, Farbe, Geschmack, Identitätsreaktionen, spez. Gewicht, Prüfung auf freie Salzsäure und freies Chlor, auf Eisenoxydsalz, Kupfersalze, Schwefelsäure, Zinksalze, Salpeter- und salpetrige Säure, auf Eisenoxychlorid, überschüssige freie Säure, Alkali- und Erdalkalisalze, % Eisen —
- **sulfurici oxydati D. Ap.-Ver., Ferrisulfatlösung:** Klarheit, äußere Beschaffenheit, Farbe, spez. Gewicht, Identitätsreaktionen, Prüfung auf Eisenoxysulfat und überschüssige freie Schwefelsäure, Prüfung auf Oxydsalze, Prüfung auf Kupfersalze, Chloride, Zinksalze, Alkali- und Erdalkalisalze, Salpeter- und salpetrige Säure — % *Eisen*.
- **Ferro-Mangani peptonati D. Ap.-Ver., Eisen-Manganpeptonatessenz:** — *Spez. Gewicht, % Trockenrückstand, % Glührückstand, % Eisen, % Mangan, Geruch, Geschmack, Klarheit.*
- **saccharati D. Ap.-Ver., Eisen-Mangansaccharatessenz:** — *wie die vorstehende.*
- **Kalii acetici D. A. V. Kaliumacetatlösung:** Klarheit, Farblosigkeit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Identitätsreaktion auf Kalium und Essigsäure, spez. Gewicht, Geruch, Prüfung auf Teerbestandteile, Salzsäure, Schwermetallsalze und Schwefelsäure —
- **arsenicosi D. A. V. Fowlersche Lösung:** Klarheit, Farblosigkeit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Identitätsreaktion auf Arsen, Prüfung auf Arsentrisulfid und Arsensäure, % arsenige Säure — *Geruch, spez. Gewicht.*
- **carbonici D. A. V. Kaliumcarbonatlösung:** Klarheit, Farblosigkeit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Identitätsreaktionen auf Kalium und Kohlensäure, spez. Gewicht, % Kaliumcarbonat —

- Liquor Natrii arsenicici** D. Ap.-Ver., **Natriumarsenatlösung**: Klarheit, Farblosigkeit, Reaktion gegen Lackmuspapier, % arsenige Säure — *spez. Gewicht.*
- — **hypochlorosi** D. Ap.-Ver., **Natriumhypochloritlösung**: Klarheit, Farblosigkeit, Geruch, Reaktion gegen Lackmuspapier, Verhalten gegen Natriumcarbonat, Prüfung auf unzersetzten Chlorkalk, % Natriumhypochlorit — *spez. Gewicht.*
- **Plumbi subacetici** D. A. V., **Bleiessig**: Klarheit, Farblosigkeit, Geschmack, Reaktion gegen Lackmuspapier und Phenolphthaleinlösung, spez. Gewicht, Identitätsprüfung auf Blei und Essigsäure, Prüfung auf Eisen- und Kupfersalze —.
- Mel boraxatum** D. Ap.-Ver., **Boraxhonig**: Klarheit — *Geruch, Geschmack.*
- **depuratum** D. A. V., **Gereinigter Honig**: Spez. Gewicht, Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, Prüfung auf Salzsäure, Säurezahl als Prüfung auf verdorbenen sauren Honig — % *Asche (Invertzucker, Stärkesirup), Prüfung auf Sulfate, fremde und Azofarbstoffe, Stärkesirup und Dextrin nach den Vorschriften des D. A. V für Mel crudum.*
- **Foeniculi** D. Ap.-Ver., **Fenchelhonig**: — *Geruch, Geschmack.*
- **rosatum** D. A. V., **Rosenhonig**: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack —.
- Mixtura oleosa-balsamica** D. A. V., **Hoffmannscher Lebensbalsam**: Klarheit, Farbe — *Geruch.*
- **solvens** D. Ap.-Ver., **Lösende Mixtur**: — *Klarheit, Prüfung auf Bodensatzfreiheit, Geschmack.*
- Mucilago Gummi arabici** D. A. V., **Gummischleim**: Farbe, Aussehen, Geschmack, Reaktion gegen Lackmuspapier —.
- Natrium pyrophosphoricum ferratum** D. Ap.-Ver., **Natrium-Ferripyrophosphat**: Äußere Beschaffenheit, Farbe, Geruchlosigkeit, Geschmack, Reaktion gegen Lackmuspapier, Identitätsprüfungen, Prüfung auf Sulfat und Chloride —.
- Natrium tetraboricum** D. Ap.-Ver., **Natriumtetraborat**: Äußere Beschaffenheit, Löslichkeit in kaltem und heißem Wasser und Glycerin — *Identitätsprüfung auf Borsäure.*
- Oleum Absinthii infusum** D. Ap.-Ver., **Fettes Wermutöl**: Farbe — *Klarheit, Geruch.*
- **camphoratum** D. A. V., **Campheröl**: Klarheit, Farbe, Geruch, Prüfung auf richtigen Camphergehalt durch Erhitzen im Wasserbade und Feststellung des Gewichtsverlustes —.
- — **forte** D. A. V., **Starkes Campheröl**: wie das vorhergehende —.
- **cantharidatum** D. A. V., **Spanischfliegenöl**: Klarheit, Farbe —.
- **carbolisatum** D. Ap.-Ver., **Carbolöl**: — *Klarheit, Geruch.*
- **Chamomillae infusum** D. Ap.-Ver., **Fettes Kamillenöl**: Klarheit, Farbe — *Geruch.*
- **Chloroformii** D. A. V., **Chloroformöl**: Klarheit, Farbe, Geruch, Prüfung auf richtigen Chloroformgehalt durch Erhitzen im Wasserbade und Feststellung des Gewichtsverlustes —.
- **Hyosyami** D. A. V., **Bilsenkrautöl**: Klarheit, Farbe, Geruch — *Identitätsnachweis.*
- Oxymel Aeruginis** D. Ap.-Ver., **Grünspanauerhonig**: — % Essigsäure, Identitäts(nachweis)prüfung auf Kupfer —.
- **Scillae** D. A. V., **Meerzwiebelhonig**: Klarheit, Farbe — *Geschmack, % Essigsäure.*
- **simplex** D. Ap.-Ver., **Sauerhonig**: Klarheit, Farbe — *Geschmack, % Essigsäure.*
- Pastae** D. A. V u. D. Ap.-Ver., **Pasten**: — *Mikrometrische Messung wie bei Unguenta.*
- Pasta Naphtholi Lassar** D. Ap.-Ver., **Lassarsche Schälpaste**: — *Farbe.*
- **oleosa Zinci** D. Ap.-Ver., **Lassarsches Zinköl**: — *Farbe.*
- **Resorcini fortior Lassar** D. Ap.-Ver., **Lassarsche stärkere Resorcinpaste**: — *Farbe.*
- — **mitis Lassar** D. Ap.-Ver., **Lassarsche milde Resorcinpaste**: — *Farbe.*

- Pasta salicylica Lassar** D. Ap.-Ver., **Lassarsche weiße Paste**: — *Farbe*.  
 — **Zinci** D. A. V, **Zinkpaste**: *Farbe* —.  
 — — **salicylata** D. A. V, **Zinksalicylsäurepaste**: *Farbe* —.
- Plumbum stearinicum** D. Ap.-Ver., **Stearinsäures Blei**: Äußere Beschaffenheit, *Farbe*, Prüfung auf lösliche Bleisalze und auf Essigsäure — % *Blei*.  
 — **tannicum** D. Ap.-Ver., **Bleitannat**: Äußere Beschaffenheit, *Farbe*, Unlöslichkeit in Wasser — % *Blei*, Prüfung auf lösliche Bleisalze und auf Essigsäure.
- Pulpa Tamarindorum depurata** D. A. V, **Gereinigtes Tamarindenmus**: *Farbe*, Geschmack, % *Trockenverlust*, Prüfung der Asche auf Schwermetallsalze, % *Weinsäure* — % *Asche*, % *Invertzucker*, % *Cellulose*.
- Resina Jalapae** D. A. V, **Jalapenharz**: Äußere Beschaffenheit, *Farbe*, Geruch, Löslichkeit in Weingeist, Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Prüfung auf völlige Befreiung von wasserlöslichen Extraktivstoffen, Prüfung auf Orizabaharz, Kolophonium und andere Harze, Prüfung auf Guajakharz — % *Asche*, *Säurezahl*, *Esterzahl*, *Verseifungszahl*.  
 — **Scammoniae** D. Ap.-Ver., **Skammoniaharz**: Äußere Beschaffenheit, *Farbe*, Löslichkeit in Weingeist und Kalilauge, Prüfung auf fremde Harze, auf fast völlige Befreiung von wasserlöslichen Extraktivstoffen, % *Asche*, *Säure*-, *Ester*- und *Verseifungszahl* —.
- Sapo jalapinus** D. A. V, **Jalapenseife**: Äußere Beschaffenheit, *Farbe* —.  
 — **kalinus** D. A. V, **Kaliseife**: *Farbe*, äußere Beschaffenheit, Löslichkeit in Wasser und Weingeist, Prüfung auf Kieselsäure, Harz und überschüssiges freies Alkali, % *Fettsäuren* — % *Gesamtalkali*.  
 — — **venalis** D. A. V, **Schmierseife**: *Farbe*, äußere Beschaffenheit, Löslichkeit in Wasser und Weingeist, % *Fettsäuren* — % *Gesamtalkali*.  
 — **medicatus** D. A. V, **Medizinische Seife**: Äußere Beschaffenheit, *Farbe*, Geruch, Löslichkeit in Wasser und Weingeist, Prüfung auf freies Alkali und Schwermetallsalze — % *Gesamtalkali*.  
 — **oleinicus**, **Ölseife**: — *Äußere Beschaffenheit*, *Farbe*, *Löslichkeit in Wasser und Weingeist*, % *Gesamtalkali*, *Prüfung auf Schwermetallsalze*.  
 — **stearinicus** D. Ap.-Ver., **Stearinseife**: Äußere Beschaffenheit, *Farbe*, Löslichkeit in Wasser und Weingeist — % *Gesamtalkali*, *Prüfung auf Schwermetallsalze*.  
 — **unguinus** D. Ap.-Ver., **Mollin**: — % *Gesamtalkali*, *Nachweis noch unverseiften Fettes*.
- Sebum benzoatum** D. Ap.-Ver., **Benzoetalg**: — *Farbe*, *Geruch*, *Benzoessäure-nachweis*.  
 — **salicylatum** D. A. V, **Salicyltalg**: *Farbe*, *Geruch*, *Salicylsäurenachweis* —
- Sirupi** D. A. V u. D. Ap.-Ver., **Sirupe**: Klarheit (mit Ausnahme von Sirupus Amygdalarum) — *spez. Gewicht*, % *Trockenrückstand*, % *Zucker*, *Geruch*, *Geschmack*, *Prüfung auf Stärkesirup*.
- Sirupus Althaeae** D. A. V, **Eibischsirup**: *Farbe*, äußere Beschaffenheit (schleimig) —.  
 — **Amygdalarum** D. A. V, **Mandelsirup**: *Farbe*, Emulsionsbildung beim Mischen mit Wasser —.  
 — **Aurantii Florum** D. Ap.-Ver., **Pomeranzenblütensirup**: *Farblosigkeit* —.  
 — **Corticis** D. A. V, **Pomeranzenschalensirup**: *Farbe* —.  
 — **Balsami peruviani** D. Ap.-Ver., **Perubalsamsirup**: *Farbe* —.  
 — — **tolutani** D. Ap.-Ver., **Tolubalsamsirup**: *Farbe* —.  
 — **Cerasorum** D. A. V, **Kirschensirup**: *Farbe*, Prüfung auf Salicylsäure, Stärkesirup, Teerfarbstoffe —.  
 — **Calcii hypophosphorosi** D. Ap.-Ver., **Calciumhypophosphitsirup**: *Farblosigkeit*, Reaktion auf Lackmuspapier — % *Calcium*.  
 — — **ferratus** D. Ap.-Ver., **Kalkeisensirup**: Reaktion auf Lackmuspapier, Geschmack — % *Calcium*, % *Eisen*.  
 — — **lactophosphorici** D. Ap.-Ver., **Kalksirup**: *Farblosigkeit* — % *Calcium*.  
 — — **cum Ferro et Mangano** D. Ap.-Ver., **Kalk-Eisen-Mangansirup**: — *Geschmack*, % *Calcium*, % *Eisen*, % *Mangan*.

- Sirupus Chamomillae** D. Ap.-Ver., **Kamillensirup:** Farbe —.
- **Chinae** D. Ap.-Ver., **Chinasirup:** — *Identitätsnachweis.*
- **Cinnamomi** D. A. V, **Zimtsirup:** Farbe —.
- **Citri** D. Ap.-Ver., **Citronensirup:** Farbe — % Säure.
- **Codeini** D. Ap.-Ver., **Codeinsirup:** — *Identität, Farblosigkeit.*
- **Croci** D. Ap.-Ver., **Safransirup:** — *Farbe, Identität, Geschmack.*
- **Ferri hypophosphorosi** D. Ap.-Ver., **Ferrohypophosphitsirup:** Farbe, Geschmack — % *Eisen.*
- — **jodati** D. A. V, **Jodeisensirup:** Farbe, Prüfung auf Chlor- und Bromwasserstoffsäure, % Jod — % *Eisen.*
- — **oxydati** D. A. V, **Eisenzuckersirup:** Farbe — % *Eisen.*
- **Foeniculi** D. Ap.-Ver., **Fenchelsirup:** Farbe —.
- **Hypophosphitum compositus** D. Ap.-Ver., **Hypophosphitsirup:** Farbe — *Identitätsprüfungen.*
- **Ipecacuanhae** D. A. V, **Brechwurzelsirup:** Farbe —.
- **Kalii sulfogujacolicum** D. Ap.-Ver., **Guakalin:** —.
- **Liquiritiae** D. A. V, **Süßholzsirup:** Farbe —.
- **Mangani oxydati** D. Ap.-Ver., **Mangansirup:** — % *Mangan.*
- **Mannae** D. A. V, **Mannasirup:** Farbe —.
- **Menthae crispae** D. Ap.-Ver., **Krauseminzsirup:** Farbe —.
- — **piperitae** D. A. V, **Pfefferminzsirup:** Farbe —.
- **Mori** D. Ap.-Ver., **Maulbeersirup:** Farbe —.
- **Papaveris** D. Ap.-Ver., **Mohnsirup:** Farbe —.
- **Rhamni catharticae** D. Ap.-Ver., **Kreuzdornbeerensirup:** Farbe —.
- **Rhei** D. A. V, **Rhabarbersirup:** Farbe —.
- **Rhoeados** D. Ap.-Ver., **Klatschrosensirup:** Farbe —.
- **Ribis** D. Ap.-Ver., **Johannisbeersirup:** Farbe — *Prüfung auf Salicylsäure, Stärkesirup, Teerfarbstoffe.*
- **Rubi Idaei** D. A. V, **Himbeersirup:** Farbe, Prüfung auf Salicylsäure, Stärkesirup, Teerfarbstoffe —.
- **Sarsaparillae compositus** D. Ap.-Ver., **Sarsaparillsirup:** Farbe —.
- **Senegae** D. A. V, **Senegasirup:** Farbe —.
- **Sennae** D. A. V, **Sennasirup:** Farbe —.
- **simplex** D. A. V, **Zuckersirup:** Prüfung auf Stärkesirup, reduzierende Zuckerarten — *Farblosigkeit.*
- **Thymi** D. Ap.-Ver., **Thymian-Keuchhustensaft:** — *Farbe.*
- **Violae** D. Ap.-Ver., **Veilchensirup:** Farbe, Grünfärbung durch Alkalien —.
- **Zingiberis** D. Ap.-Ver., **Ingwersirup:** Farbe —.
- Solutio Calcii bisulfurosi** D. Ap.-Ver., **Calciumbisulfidflösung:** Spez. Gewicht — *Identität, % schweflige Säure.*
- **Natrii chlorati physiologica** D. A. V, **Physiologische Kochsalzlösung:** Prüfung auf völlige Klarheit und Keimfreiheit —.
- Spirituosa medicata** D. A. V u. D. Ap.-Ver., **Arzneiliche Spirituosen** — *Geruch.*
- Spiritus aetherus** D. A. V, **Ätherweingeist:** Klarheit, Farblosigkeit, neutrale Reaktion gegen Lackmuspapier, Prüfung auf völlige Flüchtigkeit, spez. Gewicht, Prüfung auf richtigen Äthergehalt, Prüfung auf Fuselöl —.
- **Aetheris chlorati** D. Ap.-Ver., **Versüßter Salzgeist:** Klarheit, neutrale Reaktion gegen Lackmuspapier, Farblosigkeit, spez. Gewicht — *Prüfung auf völlige Flüchtigkeit, Prüfung auf Fuselöl.*
- — **nitrosi** D. A. V, **Versüßter Salpetergeist:** Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, Prüfung auf völlige Flüchtigkeit, Mischbarkeit mit Wasser, spez. Gewicht, Nachweis von salpetriger Säure, Prüfung auf überschüssige freie Säure —.
- **Angelicae compositus** D. A. V, **Zusammengesetzter Angelicaspiritus:** Klarheit, Farblosigkeit, spez. Gewicht — % *ätherisches Öl.*
- **aromaticus** D. Ap.-Ver., **Aromatischer Spiritus:** Klarheit, Farblosigkeit, spez. Gewicht — % *ätherisches Öl.*

- Spiritus caeruleus** D. Ap.-Ver., **Blauer Spiritus**: Klarheit, Farbe — *spez. Gewicht, Identitätsnachweis von Kupfer.*
- **Calami** D. Ap.-Ver., **Kalmusspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, spez. Gewicht, % ätherisches Öl —
- **camphoratus** D. A. V, **Campherspirit**: Klarheit, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, Prüfung auf vorschriftsmäßigen Camphergehalt —
- **crocat** D. Ap.-Ver., **Safranhaltiger Campherspirit**: Klarheit, Farbe — *spez. Gewicht.*
- **Cochleariae** D. A. IV, **Löffelkrautspirit**: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, Prüfung auf Senfölgehalt, Prüfung auf Butyl-Senföl —
- **coloniensis** D. Ap.-Ver., **Kölnisches Wasser**: — *spez. Gewicht, % ätherisches Öl, Klarheit.*
- **Formicarum** D. A. V, **Ameisenspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Nachweis der Ameisensäure, spez. Gewicht —
- **Juniperi** D. A. V, **Wacholderspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, Geruch, spez. Gewicht — % ätherisches Öl.
- **Lavandulae** D. A. V, **Lavendelspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, Geruch, spez. Gewicht — % ätherisches Öl.
- **Mastichis compositus** D. Ap.-Ver., **Zusammengesetzter Mastixspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, spez. Gewicht — % ätherisches Öl.
- **Melissae** D. Ap.-Ver., **Melissenspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, Geruch, spez. Gewicht — % ätherisches Öl.
- **compositus** D. A. V, **Karmelitergeist**: Klarheit, Farblosigkeit, Geruch, spez. Gewicht — % ätherisches Öl.
- **Menthae piperitae** D. A. V, **Pfefferminzspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, Geruch, spez. Gewicht — % ätherisches Öl.
- **Rosmarini** D. Ap.-Ver., **Rosmarinspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, spez. Gewicht — % ätherisches Öl.
- **russicus** D. Ap.-Ver., **Russischer Spirit**: Klarheit, Farbe — *spez. Gewicht.*
- **saponato-camphoratus** D. A. V, **Flüssiger Opodeldok**: Klarheit, Farbe — *spez. Gewicht, Reaktion gegen Lackmuspapier.*
- **saponatus** D. A. V, **Seifenspirit**: wie Spiritus Saponis kalini D. A. V.
- **Saponis kalini** D. A. V, **Kaliseifenspirit**: Klarheit, Farbe, Reaktion gegen Lackmuspapier, Verhalten beim Schütteln mit Wasser, spez. Gewicht —
- **Serpylli** D. Ap.-Ver., **Quendelspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, spez. Gewicht — % ätherisches Öl.
- **Sinapis** D. A. V, **Senfspirit**: Klarheit, Farblosigkeit, Geruch, spez. Gewicht, Prüfung auf denaturierten Weingeist, % Allylsenföl —
- Succus Citri** D. Ap.-Ver., **Citronensaft**: Klarheit, Farbe, Geschmack, Geruch, spez. Gewicht, % Citronensäure —
- **Juniperi inspissatus** D. A. V, **Wacholdermus**: Aussehen, Farbe, Geschmack, Löslichkeit in Wasser, Prüfung der Asche auf Schwermetallsalze — *Geruch, % Feuchtigkeit, % Asche, % Invertzucker.*
- **Liquiritiae depuratus** D. A. V, **Gereinigter Süßholzsft**: Farbe, Löslichkeit in Wasser, Geschmack, % Feuchtigkeit, % Asche, Prüfung der Asche auf Schwermetallsalze — *Prüfung mit Salmiak auf Bildung von Bodensatz, % Glycyrrhizin.*
- **Sambuci inspissatus** D. Ap.-Ver., **Holundermus**: Farbe, Geschmack, Löslichkeit in Wasser, Prüfung auf Kupfer — % Feuchtigkeit, % Asche, % Invertzucker, *Prüfung der Asche auf Schwermetallsalze.*
- Tartarus ferratus** D. Ap.-Ver., **Eisenweinstein**: Aussehen, Farbe, Geschmack, Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in Weingeist, Verhalten beim Erhitzen und Glühen, % Eisen, Prüfung der wässrigen Lösung auf Klarheit und Neutralität und auf ihr Verhalten bei Zusatz von Natriumcarbonat, Nachweis von Eisenoxydsalz, Prüfung auf Eisenoxydsalze, Prüfung durch Schwefelwasserstoff auf fremde Metalle—

- Tartarus ferratus crudus** D. Ap.-Ver., **Roher Eisenweinstein**: Aussehen, Farbe, Verhalten beim Erhitzen und Glühen, Löslichkeit in Wasser — % *Eisen*.
- Tincturae** D. A. V u. D. Ap.-Ver., **Tinkturen**: Klarheit — *spez. Gewicht, % Trockenrückstand, % Asche, Säurezahl, Verseifungszahl, Verhältniszahl, Capillaranalyse, % Alkohol, Farbe, Geruch, Geschmack, Identität wie bei Extracta*.
- Tinctura Absinthii** D. A. V, **Wermuttinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- **Aconiti** D. A. V, **Eisenhuttinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack — % *Alkaloid*.
- — **ex Herba recente** D. Ap.-Ver., **Akonittinktur aus frischer Pflanze**: Farbe — % *Alkaloid*.
- **Aloes** D. A. V, **Aloetinktur**: Farbe, Geschmack — *Prüfung auf Verwendung von officineller Aloe*.
- — **composita** D. A. V, **Zusammengesetzte Aloetinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack, Färbekraft für Wasser — *Prüfung auf Verwendung von officineller Aloe*.
- **amara** D. A. V, **Bittere Tinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- **Ambrae** D. Ap.-Ver., **Ambratinktur**: Farbe, Geschmack, Geruch — *muß beim langsamen Verdunsten einen krystallinischen Rückstand hinterlassen*.
- — **cum Moscho** D. Ap.-Ver., **Moschusambratinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- **Angelicae** D. Ap.-Ver., **Angelicatinktur**: Farbe —
- **anticholerica (antidiarrhoica)** D. Ap.-Ver., **Choleratropfen**: Klarheit — *Farbe, Geschmack, Geruch*.
- **Arnicae** D. A. V, **Arnicatinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- **aromatica** D. A. V, **Aromatische Tinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- — **acida** D. Ap.-Ver., **Saure aromatische Tinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack — *Prüfung auf saure Reaktion gegen Lackmuspapier*.
- — **amara** D. Ap.-Ver., **Aromatisch-bittere Tinktur**: — *Farbe, Geruch, Geschmack*.
- **Asae foetidae** D. Ap.-Ver., **Asantinktur**: Farbe —
- **Aurantii** D. A. V, **Pomeranzentinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- — **Fructus immaturi** D. Ap.-Ver., **Pomeranzentinktur aus unreifen Früchten**: Farbe, Geschmack —
- **Belladonnae ex Herba recente** D. Ap.-Ver., **Belladonnatinktur aus frischer Pflanze**: Farbe — % *Alkaloid*.
- **Benzoës** D. A. V, **Benzoetinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten bei Zusatz von Wasser und Reaktion gegen Lackmuspapier, Prüfung auf zimtsäurehaltige Benzoe —
- — **composita** D. Ap.-Ver., **Zusammengesetzte Benzoetinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- **Bursae pastoris Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Hirtentäschel-tinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- **Calami** D. A. V, **Kalmustinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- **Cannabis indicae** D. Ap.-Ver., **Indischhanftinktur**: Farbe, Geruch —
- **Cantharidum** D. A. V, **Spanischfliegentinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- **Capsici** D. A. V, **Spanischpfeffertinktur**: Farbe, Geschmack —
- **Cardui Mariae Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Stechkörner-tinktur**: Aussehen, Farbe, Geruch, Geschmack —
- **carminativa** D. Ap.-Ver., **Blähungtreibende Tinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —
- **Cascarillae** D. Ap.-Ver., **Cascarilltinktur**: Farbe —
- **Castorei** D. Ap.-Ver., **Bibergelltinktur**: Farbe —
- — **aetherea** D. Ap.-Ver., **Ätherische Bibergelltinktur**: Farbe, Geruch —
- — **sibirici** D. Ap.-Ver., **Russische Bibergelltinktur**: Farbe —
- — — **aetherea** D. Ap.-Ver., **Ätherische russische Bibergelltinktur**: Farbe, Geruch —

- Tinctura Catechu** D. A. V, **Catechutinktur**: Reaktion gegen Lackmuspapier, Farbe, Durchsichtigkeit in dünner Schicht, Geschmack, Mischbarkeit mit Wasser, Farbreaktion mit Eisenchlorid —.
- **Chelidonii Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Schöllkrauttinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **Chinae** D. A. V, **Chinatinktur**: Farbe, Geschmack, % Alkaloid —.
- **composita** D. A. V, **Zusammengesetzte Chinatinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack, % Alkaloid —.
- **Chinioidini** D. Ap.-Ver., **Chinioidintinktur**: Farbe, Geschmack —.
- **Cinnamomi** D. A. IV, **Zimttinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **zeylanici** D. Ap.-Ver., **Ceylonzimttinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **Coccinellae** D. Ap.-Ver., **Cochenilletinktur**: Farbe —.
- **Colchici** D. A. V, **Zeitlosentinktur**: Farbe, Geschmack, Identitätsnachweis —.
- **Colocynthis** D. A. V, **Koloquinthentinktur**: Farbe, Geschmack —.
- **Colombo** D. Ap.-Ver., **Colombotinktur**: Klarheit, Farbe, Geschmack, Identitätsnachweis —.
- **Condurango** D. Ap.-Ver., **Condurangotinktur**: Klarheit, Farbe, Geschmack —.
- **Convallariae ex Herba recente** D. Ap.-Ver., **Maiblumentinktur**: Klarheit, Farbe, Geschmack, Geruch —.
- **Coto** D. Ap.-Ver., **Cototinktur**: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack — *Identitätsreaktionen wie bei Cotorinde.*
- **Croci** D. Ap.-Ver., **Safrantinktur**: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, Färbekraft für Wasser, Farbreaktion —.
- **Cupri acetici Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Kupferacetat-tinktur**: Klarheit, Farbe — *Identität.*
- **Digitalis** D. A. V, **Fingerhuttinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **aetherea** D. Ap.-Ver., **Ätherische Fingerhuttinktur**: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **ex Herba recente** D. Ap.-Ver., **Fingerhuttinktur aus frischer Pflanze**: Farbe —.
- **Eucalypti** D. Ap.-Ver., **Eucalyptustinktur**: Farbe —.
- **Euphorbii** D. Ap.-Ver., **Euphorblumtinktur**: Farbe, Geschmack, Verhalten bei Wasserzusatz —.
- **Ferri acetici Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Eisenacetat-tinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack — % *Eisen, Prüfung auf Abwesenheit von Blei.*
- **aromatica** D. Ap.-Ver., **Aromatische Eisentinktur**: Farbe, Klarheit, Geruch, Geschmack, % Eisen —.
- **chlorati** D. Ap.-Ver., **Eisenchlorürtinktur**: Farbe — *Prüfung auf Abwesenheit von Eisenoxydsalz, % Eisen.*
- **aetherea** D. A. V, **Ätherische Chloreisentinktur**: Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack, Nachweis von Eisenoxydul und -oxydsalz und von Salzsäure — % *Eisen, Prüfung auf richtigen Äthergehalt.*
- **Ferri composita**, **Zusammengesetzte Eisentinktur**: — % *Glührückstand, % Eisen.*
- **pomati** D. A. V, **Apfelsaure Eisentinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack, Mischbarkeit mit Wasser — % *Eisen.*
- **Foeniculi composita** D. Ap.-Ver., **Zusammengesetzte Fencheltinktur**: Klarheit, Farbe —.
- **Formicarum** D. Ap.-Ver., **Ameisentinktur**: Farbe — *Reaktion gegen Lackmuspapier, Identitätsreaktionen auf Ameisensäure.*
- **Galangae** D. Ap.-Ver., **Galgantinktur**: Farbe, Geschmack —.
- **Gallarum** D. A. V, **Galläpfeltinktur**: Farbe, Reaktion gegen Lackmuspapier, Geschmack, Mischbarkeit mit Wasser, Identitätsreaktion —.
- **Gelsemii** D. Ap.-Ver., **Gelsemiumwurzeltinktur**: Farbe — *Identitätsreaktionen.*
- **Gentianae** D. A. V, **Enziantinktur**: Farbe, Geruch, Geschmack —.

- Tinctura Guajaci Ligni** D. Ap.-Ver., **Guajacholz tinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack — *Farbreaktion mit Eisenchloridlösung.*
- — **Resinae** D. Ap.-Ver., **Guajacharz tinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack — *Farbreaktion mit Eisenchloridlösung.*
- **haemostyptica** D. Ap.-Ver., **Blutstillende Tinktur:** — *Identitätsnachweis.*
- **Hyoseyami** D. Ap.-Ver., **Bilsenkrauttinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack —  $\%$  *Alkaloid.*
- — **ex Herba recente** D. Ap.-Ver., **Bilsenkrauttinktur aus frischer Pflanze:** Farbe, Geruch, Geschmack —  $\%$  *Alkaloid.*
- **Jalapae Resinae** D. Ap.-Ver., **Jalapenharz tinktur:** Farbe, Geschmack — *Prüfung auf Guajacharz.*
- — **Tuberum** D. Ap.-Ver., **Jalapentinktur:** Farbe, Geschmack — *Prüfung auf Guajacharz.*
- **Jodi** D. A. V, **Jodtinktur:** Farbe, Geruch, Prüfung auf völlige Flüchtigkeit, spez. Gewicht,  $\%$  Jod —.
- — **decolorata** D. Ap.-Ver., **Farblose Jodtinktur:** Klarheit, Farblosigkeit, Geruch, spez. Gewicht —.
- — **fortior** D. Ap.-Ver., **Stärkere Jodtinktur:** wie Tinct. Jodi D. A. V —.
- **Ipeacuanhae** D. A. V, **Brechwurzeltinktur:** Farbe, Identitätsreaktion —  $\%$  *Emetin.*
- **kalina** D. Ap.-Ver., **Kalitinktur:** Aussehen —  $\%$  *Kaliumhydroxyd.*
- **Kino** D. Ap.-Ver., **Kinotinktur:** Farbe — *Identitätsreaktionen.*
- **Lobeliae** D. A. V, **Lobelientinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **Menthae piperitae** D. Ap.-Ver., **Pfefferminztinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **Moschi** D. Ap.-Ver., **Moschustinktur:** Farbe, Mischbarkeit mit Wasser —.
- **Myrrhae** D. A. V, **Myrrhentinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten gegen Wasserzusatz —.
- **Opii benzoica** D. A. V, **Benzoessäurehaltige Opiumtinktur:** Reaktion gegen Lackmuspapier, Farbe, Geruch, Geschmack —.
- — **crocata** D. A. V, **Safranhaltige Opiumtinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack,  $\%$  Morphin —.
- — **simplex** D. A. V, **Einfache Opiumtinktur:** wie die vorhergehende —.
- **Pimpinellae** D. A. V, **Bibernelltinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **Pini composita** D. Ap.-Ver., **Holz tinktur:** Farbe —.
- **Pyrethri** D. Ap.-Ver., **Bertramwurzeltinktur:** Farbe —.
- **Quassiae** D. Ap.-Ver., **Quassiaholz tinktur:** Farbe —.
- **Quebracho** D. Ap.-Ver., **Quebrachotinktur:** Farbe —.
- **Quillayae** D. Ap.-Ver., **Seifenrindentinktur:** Farbe —.
- **Ratanhiae** D. A. V, **Ratanhiatinktur:** Farbe, Geschmack —.
- **Rhei aquosa** D. A. V, **Wässrige Rhabarbertinktur:** Farbe, Mischbarkeit mit Wasser —.
- — **spirituosa** D. Ap.-Ver., **Weingeistige Rhabarbertinktur:** Farbe, Geschmack —.
- **Santali** D. Ap.-Ver., **Sandeltinktur:** — *Farbreaktionen.*
- **Scillae** D. A. V, **Meerzwiebeltinktur:** Farbe, Geschmack —.
- — **kalina** D. Ap.-Ver., **Kalihaltige Meerzwiebeltinktur:** Farbe, Geschmack —  $\%$  *Kaliumhydroxyd.*
- **Secalis cornuti** D. Ap.-Ver., **Mutterkorntinktur:** Farbe —.
- **Spilanthis composita** D. Ap.-Ver., **Parakressentinktur:** Farbe, Geschmack —.
- **Stramonii Seminis** D. Ap.-Ver., **Stechapfelsamentinktur:** Farbe, äußere Eigenschaften —.
- **Strophanti** D. A. V, **Strophantustinktur:** Klarheit, Farbe, Geschmack —.
- **Strychni** D. A. V, **Brechnußtinktur:** Farbe, Geschmack, Identitätsprüfungen,  $\%$  Alkaloid —.
- — **aetherea** D. Ap.-Ver., **Ätherische Brechnußtinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack — *Identitätsprüfungen,  $\%$  Alkaloid wie bei der vorhergehenden.*

- Tinctura Strychni Rademacheri** D. Ap.-Ver., **Rademachers Brechnußtinktur:** Farbe, Geschmack — *Identitätsprüfungen, % Alkaloid wie bei Tinct. Strychni D. A. V.*
- **Thujae** D. Ap.-Ver., **Lebensbaumtinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **Valerianae** D. A. V., **Baldriantinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack —.
- — **aetherea** D. A. V., **Ätherische Baldriantinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack —.
- **Vanillae** D. Ap.-Ver., **Vanilletinktur:** Farbe —.
- **Veratri** D. A. V., **Nieswurzinktur:** Farbe, Geschmack —.
- **Zingiberis** D. A. V., **Ingwertinktur:** Farbe, Geruch, Geschmack —.
- Traumaticinum** D. A. V., **Guttaperchalösung:** Farbe, Verhalten beim Verdunsten — *spez. Gewicht.*
- Unguenta** D. A. V. u. D. Ap.-Ver., **Salben:** Gleichmäßige Beschaffenheit, Prüfung auf Ranzidität — *Identifizierung der Salbe, des zu derselben verwendeten Fettes oder Öles.*
- Unguentum Acidi borici** D. A. V., **Borsalbe:** Aussehen, Farbe — *mikrometrische Messung.*
- **Argenti colloidalis** D. A. V., **Silbersalbe:** Farbe —.
- **basilicum** D. A. V., **Königssalbe:** Farbe —.
- **camphoratum** D. Ap.-Ver., **Camphersalbe:** Farbe —.
- **Cantharidum** D. A. V., **Spanischfliegensalbe:** Farbe —.
- — **cum Euphorbio** D. Ap.-Ver., **Euphorbiumhaltige Spanischfliegensalbe:** Farbe — *mikrometrische Messung.*
- — **pro usu veterinario** D. A. V., **Spanischfliegensalbe für tierärztlichen Gebrauch:** Farbe — *mikrometrische Messung.*
- **camphoratum** D. Ap.-Ver., **Camphersalbe:** Farbe —.
- **carbolisatum** D. Ap.-Ver., **Carbolsalbe:** Farbe —.
- **cereum** D. A. V., **Wachssalbe:** Farbe —.
- **Cerussae** D. A. V., **Bleiweißsalbe:** Farbe — *mikrometrische Messung.*
- — **camphoratum** D. A. V., **Campherhaltige Bleiweißsalbe:** Farbe, Geruch — *mikrometrische Messung.*
- **contra Perniones Lassar** D. A.-V., **Lassarsche Frostsalbe:** Farbe, Geruch —.
- — **Scabiem** D. Ap.-Ver., **Krätzsalbe:** Farbe — *mikrometrische Messung.*
- **diachylon** D. A. V., **Bleipflastersalbe:** Farbe —.
- — **carbolisatum Lassar** D. Ap.-Ver., **Lassarsche Bleisalbe:** — *Farbe, Geruch.*
- — **vaselinatum** D. Ap.-Ver., **Vaselinhaltige Bleipflastersalbe:** Farbe —.
- **Elemi** D. Ap.-Ver., **Elemisalbe:** Farbe —.
- **exsicicans** D. Ap.-Ver., **Galmesalbe:** Farbe — *mikrometrische Messung.*
- **flavum** D. Ap.-Ver., **Altheesalbe:** Farbe —.
- **fuscum Lassar** D. Ap.-Ver., **Lassarsche braune Salbe:** — *Farbe, mikrometrische Messung.*
- **Glycerini** D. A. V., **Glycerinsalbe:** Aussehen, äußere Beschaffenheit —.
- **Hydrargyri album** D. A. V., **Quecksilberpräcipitatsalbe:** Farbe, % weißer Quecksilberpräcipitat — *mikrometrische Messung.*
- — **cinereum** D. A. V., **Quecksilbersalbe:** Farbe, Prüfung auf genügende Feinheit der Verreibung, % Quecksilber — *mikrometrische Messung.*
- — — **Adipe lanae paratum** D. Ap.-Ver., **Graue Quecksilbersalbe mit Wollfett:** Farbe, Prüfung auf genügende Feinheit der Verreibung, % Quecksilber — *mikrometrische Messung.*
- — — **rubrum** D. A. V., **Quecksilberoxydsalbe:** Farbe, % Quecksilberoxyd — *mikrometrische Messung.*
- **Kalii iodati** D. A. V., **Kaliumjodidsalbe:** Farbe —.
- **leniens** D. A. V., **Cold Cream:** Farbe —.
- **Linariae** D. Ap.-Ver., **Leinkrautsalbe:** Farbe —.
- **Majoranae** D. Ap.-Ver., **Meiransalbe:** Farbe —.
- **molle** D. A. V., **Weiche Salbe:** Farbe —.
- **ophthalmicum compositum** D. Ap.-Ver., **Zusammengesetzte rote Augensalbe:** Farbe — *mikrometrische Messung.*
- **Paraffini** D. A. V., **Paraffinsalbe:** Farbe, äußere Beschaffenheit —.
- **Plumbi** D. A. V., **Bleisalbe:** Farbe —.

- Unguentum Populi** D. Ap.-Ver., **Pappelsalbe**: Farbe —.  
 — **rosatum** D. Ap.-Ver., **Rosensalbe**: Farbe —.  
 — **Rosmarini compositum** D. A. V, **Rosmarinsalbe**: Farbe —.  
 — **rubrum sulfuratam Lassar** D. Ap.-Ver., **Lassarsche rote Salbe**: — Farbe, *mikrometrische Messung*.  
 — **Styracis** D. Ap.-Ver., **Storaxsalbe**: Farbe —.  
 — **sulfuratam compositum** D. Ap.-Ver., **Zusammengesetzte Schwefelsalbe**: Farbe — *mikrometrische Messung*.  
 — **Tartari stibiati** D. A. V, **Brechweinsteinsalbe**: Farbe — *mikrometrische Messung*.  
 — **Terebinthinae** D. A. V, **Terpentinsalbe**: Farbe —.  
 — **Wilkinsonii** D. Ap.-Ver., **Wilkinsons Salbe**: Farbe — *mikrometrische Messung*.  
 — **Wilsonii** D. Ap.-Ver., **Wilson's Zinksalbe**: Farbe — *mikrometrische Messung*.  
 — **Zinci** D. A. V, **Zinksalbe**: Farbe — *mikrometrische Messung*.  
**Vaselinum salicylatum durum** D. Ap.-Ver., **Hartes Salicylvaselin**: Farbe, äußere Beschaffenheit — *mikrometrische Messung*.  
 — — **molle** D. Ap.-Ver., **Weiches Salicylvaselin**: Farbe, äußere Beschaffenheit — *mikrometrische Messung*.  
**Vasolimentum** D. Ap.-Ver., **Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Mischbarkeit mit Chloroform, Äther, Benzin, Emulgierbarkeit mit Wasser — *Geruch*.  
 — **Chloroformii camphoratum** D. Ap.-Ver., **Chloroform-Campher-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch —.  
 — **empyreumaticum** D. Ap.-Ver., **Teer-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch —.  
 — **Eucalyptoli** D. Ap.-Ver., **Eucalyptol-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch —.  
 — **Hydrargyri** D. Ap.-Ver., **Quecksilber-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit — *mikrometrische Messung*, % *Quecksilber*.  
 — **Ichthyoli** D. Ap.-Ver., **Ichthyol-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch —.  
 — **jodatum** D. Ap.-Ver., **Jod-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Mischbarkeit mit Äther, Chloroform, Benzin, Nicht-Mischbarkeit mit Alkohol und Wasser, % freies Jod, % Gesamt-Jod —.  
 — **Jodoformii** D. Ap.-Ver., **Jodoform-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch —.  
 — **Kreosoti** D. Ap.-Ver., **Kreosot-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch —.  
 — **Mentholi** D. Ap.-Ver., **Menthol-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Geruch —.  
 — **Naphtholi** D. Ap.-Ver., **Naphthol-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit —.  
 — **salicylatum** D. Ap.-Ver., **Salicyl-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit —.  
 — **spissum** D. Ap.-Ver., **Dickes Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit, Wasseraufnahmefähigkeit —.  
 — **Sulfuris** D. Ap.-Ver., **Schwefel-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit —.  
 — **Terebinthinae** D. Ap.-Ver., **Terpentin-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit — *Geruch*.  
 — **Thioli** D. Ap.-Ver., **Thiol-Vasoliment**: Farbe, äußere Beschaffenheit — *Geruch*.  
**Vina medicata** D. A. V u. D. Ap.-Ver., **Medizinische Weine**: Klarheit — *Geruch, Geschmack, % Trockenrückstand, spez. Gewicht*.  
**Vinum aromaticum** D. Ap.-Ver., **Gewürzwein**: Farbe —.  
 — **camphoratum** D. A. V, **Campherwein**: Farbe, äußere Beschaffenheit (trübe), Geruch, Geschmack —.  
 — **Cascaræ Sagradæ** D. Ap.-Ver., **Sagradawein**: Farbe, Geschmack —.  
 — **Chinae** D. A. V, **Chinawein**: Farbe, Geschmack — *Identitätsnachweis*.

- Vinum Chinae ferratum** D. Ap.-Ver., **Chinaeisenwein**: — Farbe, Identitätsnachweis für Chinaalkaloide und Eisen, % Eisen.  
 — **Cocae** D. Ap.-Ver., **Cocawein**: Farbe, Geschmack — Identität.  
 — **Colae** D. Ap.-Ver., **Colawein**: Farbe, Geschmack — Identität.  
 — **Condurango** D. A. V, **Condurangowein**: Farbe, Geruch, Geschmack —.  
 — **diureticum** D. Ap.-Ver., **Harntreibender Wein**: Farbe —.  
 — **ferratum** D. Ap.-Ver., **Stahlwein**: Farbe — Identitätsnachweis für Eisen, % Eisen.  
 — **Frangulae** D. Ap.-Ver., **Faulbaumwein**: Farbe, Geschmack — Identität.  
 — **Pepsini** D. A. V, **Pepsinwein**: Farbe, Verdauungsfähigkeit —.  
 — **stibiatum** D. A. V, **Brechwein**: Farbe — Identitätsnachweis.

Von besonderen Methoden mögen noch folgende Platz finden:

### Chartae — Papiere.

#### Charta exploratoria — Reagenspapier (nach E. Dieterich).

Empfindlichkeit. Man stellt sich 10 Schwefelsäureverdünnungen her, welche 1 Teil  $\text{SO}_3$  in 1-, 5-, 10-, 20-, 30-, 40-, 50-, 60-, 80- bzw. 100tausend Teilen Wasser, und 10 Ammoniakverdünnungen, welche in demselben Verhältnis  $\text{NH}_3$  enthalten. Von den mit Filtrierpapier hergestellten Reagenspapieren taucht man je einen Streifen einmal der Reihe nach in die  $\text{SO}_3$ - bzw.  $\text{NH}_3$ -Lösungen ein und beobachtet, mit welcher Lösung noch ein Farbumschlag eintritt.

Die mit Postpapieren hergestellten Papiere prüft man durch Bestupfen mit den genannten Lösungen.

Grenzwerte:

Kongorotpapier . . . .	1 : 5 000 bis 1 : 10 000	$\text{SO}_3$
Curcumapapier . . . .	1 : 5 000 „ 1 : 10 000	$\text{NH}_3$
Lackmus blau . . . .	1 : 10 000 „ 1 : 40 000	$\text{SO}_3$
„ rot . . . .	1 : 10 000 „ 1 : 30 000	$\text{NH}_3$

Anforderungen: Die Papiere sollen obigen Grenzwerten entsprechen.

Das D. A. V läßt die Empfindlichkeit von Curcumapapier mit 1 Tropfen einer Mischung von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge und 25 ccm destilliertem Wasser, von blauem Lackmuspapier mit 1 Tropfen einer Mischung von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und 99 ccm destilliertem Wasser, von rotem Lackmuspapier mit 1 Tropfen einer Mischung von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge und 99 ccm destilliertem Wasser prüfen.

#### Charta sinapisata und Linteum Sinapis — Senfpapier und Senfleinwand (nach K. Dieterich).

a) Senfmehlmenge. Man löst durch vorsichtiges Schaben mit einem Messer das Senfmehl von 100 ccm ab und wägt.

b) Senfölbestimmung. Nachdem man das Senfmehl gewogen hat, bringt man es in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, übergießt es mit 50 ccm Wasser von 20 bis 25° C und läßt das gut verschlossene Kölbchen unter öfterem Umschwenken 10 Minuten bei derselben Temperatur stehen. Hierauf verfährt man genau so, wie unter Samen Sinapis, Abt. Drogen, angegeben ist.

Das D. A. V gibt eine ähnliche Bestimmungsmethode an.

## Grenzwerte:

## I. Grobes Mehl.

Grobes Senfmehl auf 100 qcm . . .	2,016 bis 4,551 g
Senföl auf Mehl berechnet . . . . .	0,89 „ 1,57 %

## II. Feines Mehl.

Feines Senfmehl auf 100 qcm . . .	1,50 bis 2,991 g
Senföl auf Mehl berechnet . . . . .	0,80 „ 1,44 %

## III. Leinwand.

Senfmehl auf 100 qcm . . . . .	2,10 bis 2,711 g
Senföl auf Mehl berechnet . . . . .	1,11 „ 1,21 %

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. V entsprechen. 100 qcm müssen mindestens 0,0119 g Allylsenföl liefern.

Die Prüfung des D. A. V stützt sich auf die G a d a m e r s c h e Methode und ist nach dieser auszuführen.

**Colleplastra — Kautschukpflaster.**

Die in der Medizin jetzt am meisten gebräuchlichen Kautschukpflaster müssen in erster Linie auf ihren Gehalt an Kautschuk untersucht werden.

Bestimmung des Kautschuks: Siehe K. Dieterich, „Über die quantitative Bestimmung von Kautschuk in Kautschuk-Pflastern“, Pharmaz. Ztg. 1903, Nr. 78, weiterhin Helfenberger Annalen 1903.

**Emplastra — Pflaster.**

Die allgemeine Methode ist die, daß man den Wassergehalt bestimmt.

a) Wassergehalt. Man trocknet 1 g in einem gewogenen Porzellanschälchen, das möglichst flach gewählt wird, im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

Die auch verschiedentlich durchgeführten Glycerinbestimmungen sind so unsicher, daß erst noch eine zuverlässige Methode abgewartet werden muß, bevor man aus der — beispielsweise mit Alkohol — erhaltenen Glycerinmenge Schlüsse zu ziehen berechtigt ist.

Grenzwerte (nach E. Dieterich):

	% Wasser
Empl. adhaesivum . . . . .	1,20 bis 4,40
„ „ mite . . . . .	1,57 „ 4,50
„ „ nigrum . . . . .	2,20
„ Ammoniaci . . . . .	10,05
„ Cerussae . . . . .	0,80 bis 3,77
„ consolidans . . . . .	4,75 „ 5,55
„ fuscum . . . . .	0,30 „ 2,90
„ Hydrargyri . . . . .	1,05 „ 1,25
„ Lithargyri . . . . .	0,75 „ 3,20
„ „ comp. . . . .	1,50 „ 3,50
„ „ „ rubrum . . . . .	2,05 „ 2,95
„ oxycroceum officinale . . . . .	3,07 „ 5,80
„ „ venale . . . . .	4,60 „ 6,50
„ Picis irritans . . . . .	8,52
„ saponatum . . . . .	3,10 bis 7,80
„ „ rubrum . . . . .	4,65 „ 7,00
„ stomachale . . . . .	3,60 „ 4,70

Im allgemeinen ist die Forderung zu stellen, daß die Pflaster, besonders das Bleipflaster, möglichst wasserfrei seien, da ein zu hoher Gehalt an Wasser in den mit Harzen usw. gemischten Pflastern Zersetzung der Harz- und Fettseifen hervorruft.

### Extracta fluida — Fluidextrakte.

Man zieht nach der allgemeinen Untersuchungsmethode folgende Punkte in Betracht:

- a) Identitätsnachweis. S. Helfenberger Annalen 1891, S. 50 bis 80.
- b) Spez. Gewicht bei 15° C.
- c) Trockenrückstand bei 100° C. 5 g dampft man in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.
- d) Asche. Den Trockenrückstand verascht man.
- e) Prüfung auf Schwermetallsalze: Die beim Verbrennen von 2 g Fluidextrakt zurückbleibende Asche wird in 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft. Hierbei darf keine Veränderung eintreten.
- f) Prüfung nach dem D. A. V. Diese wird bei denen, welche officinell sind, ausgeführt.

Die spezifischen Gewichte und Trockenrückstände resp. die bisher erhaltenen Grenzwerte, ebenso die Identitätsreaktionen finden sich vereinigt im I. Dezennium der Helfenberger Annalen von E. Dieterich, und zwar S. 334 bis 346 und 275 bis 301. Eine spezielle Methode ist für Colafluidextrakt und Hydrastisfluidextrakt nötig.

### Extractum Colae fluidum aus ungerösteten Nüssen.

(Nach K. Dieterich.)

- a) Gesamtalkaloid. 20 g des Colafluidextraktes dampft man bis zur Sirupkonsistenz oder solange ein, bis aller Alkohol entfernt ist, und behandelt den Rückstand wie unter Nuces Colae angegeben. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente an „Gesamtalkaloid“.
- b) Freies und gebundenes Alkaloid. 20 g des Colafluidextraktes dampft man zur Sirupdicke ein, bis aller Alkohol entfernt ist, und behandelt den Rückstand wie unter Nuces Colae angegeben. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente an „freiem Coffein“. Durch Subtraktion des freien Coffeins vom Gesamtalkaloid erhält man das „gebundene Coffein“.

Die Reinigung des Coffeins ist überhaupt nur deshalb mit Säure möglich, weil manche Fluidextrakte Glycerin enthalten, von welchem das Coffein nur durch Säure und nicht durch Wasser oder Alkohol getrennt werden kann.

- |  |   |                         |
|--|---|-------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>c) Asche</li> <li>d) Spez. Gewicht bei 15° C</li> <li>e) Trockenrückstand bei 100° C</li> </ol> | } | nach bekannter Methode. |
|--|---|-------------------------|

f) Identitätsnachweis. Die Identifizierung des Colafluidextraktes bewerkstelligt man entweder aus dem erhaltenen Alkaloidrückstand oder aus dem Extrakt selbst. Entweder identifiziert man die aus dem Extrakt nach obiger Methode erhaltenen Alkaloidrückstände durch die Purpurfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak, wobei bekanntlich Amalinsäure = Tetramethylalloxanthin gebildet wird, oder man dampft 20 g Extrakt ein, reibt mit Ammoniak an und schüttelt mit Äther aus. Der verdunstete Äther hinterläßt einen allerdings unreinen Rückstand, der aber auch die Amalinsäurereaktion mit obigen Reagenzien zeigt.

Grenzwerte:

Gesamtcoffein . . . . .	0,95 bis	1,5 %
Freies Coffein . . . . .	0,110 „	0,810 „
Gebundenes Coffein . . . . .	0,03 „	1,019 „
Spez. Gewicht bei 15° C . . . . .	0,974 „	0,976
Trockenrückstand . . . . .	14,0 „	17,0 %
Asche . . . . .	1,04 „	1,42 „

Anforderungen: Soll aus den wirksameren ungebrannten Nüssen hergestellt sein, was sich aus obigen Zahlen ergibt.

### **Extractum Hydrastis canad. fluidum — Hydrastisfluidextrakt.**

a) Alkaloidbestimmung (nach Beckurts). Man versetzt zur Bestimmung des Hydrastins 10 ccm des Fluidextraktes mit 20 ccm Bleiessig und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. 50 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, wieder mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und filtriert. 50 ccm Filtrat = 2,5 ccm Fluidextrakt werden auf dem Wasserbade vom Weingeiste befreit, der Rückstand wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und 3 mal mit Äther ausgeschüttelt. Von den vereinigten ätherischen Ausschüttelungen wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit 5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure aufgenommen, einige Minuten erwärmt, filtriert und das Filter mit Wasser nachgewaschen. Im Filtrat wird die überschüssige Säure mit  $\frac{1}{100}$  n-Alkali und mit Cochenillelösung zurücktitriert. (Die angewandten 5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure sind = 50 ccm  $\frac{1}{100}$  n-HCl zu setzen.) 1 ccm  $\frac{1}{100}$  n-Salzsäure = 0,00383 Hydrastin.

Grenzwerte: 1,5 bis 2,5% Hydrastin.

b) Alkaloidbestimmung nach dem D. A. V. Dasselbe verlangt mindestens 2,2% Hydrastin.

### **Extracta spissa et sicca — Dicke und trockene Extrakte.**

Die allgemeine Methode, diese Extrakte zu untersuchen, ist nach E. Dieterich folgende:

a) Identitätsreaktionen. S. Helfenberger Annalen 1891, S. 50 bis 80.

b) Verlust bei 100° C. 2 g trocknet man in einem ausgeglühten und gewogenen Schälchen aus Platin bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

c) Asche. Das getrocknete Extrakt verascht man.

d) Prüfung auf Schwermetallsalze. Wie bei *Extracta fluida* unter e genauer beschrieben.

e) Prüfung nach dem D. A. V. Man führt diese bei denen, welche officinell sind, aus.

Sämtliche Grenzwerte ersehe man aus E. Dieterich, I. Dezenium der Helfenberger Annalen, S. 302 bis 333.

Sämtliche Identitätsreaktionen: I. Dezenium der Helfenberger Annalen, S. 270 bis 333.

Spezielle Methoden wendet man an für die narkotischen Extrakte.

### **Extractum Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami et Strychni.**

a) Identitätsreaktionen. S. Helfenberger Annalen 1891, S. 80 bis 80.

b) Alkaloidbestimmung nach dem D. A. V bei Extr. *Belladonnae*, *Hyoscyami* und *Strychni*. Dasselbe verlangt bei Extr. *Belladonnae* mindestens 1,5%, bei Extr. *Hyoscyami* mindestens 0,5%, bei Extr. *Strychni* mindestens 16,00%.

Es entsprechen

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } \frac{1}{100} \text{ n-HCl} &= 0,001445 \text{ Atropin,} \\ &= 0,001445 \text{ Hyoscyamin,} \\ &= 0,002665 \text{ Aconitin,} \\ &= 0,003640 \text{ Strychnin u. Brucin (zu gleich. Teilen).} \end{aligned}$$

Grenzwerte: Siehe E. Dieterich, I. Dezenium der Helfenberger Annalen, S. 311, 314, 315, 326, 331, 332.

### **Extractum Opii — Opiumextrakt (nach E. Dieterich).**

a) Alkaloidbestimmung. Man löst 3 g in 40 g Wasser, vermischt, aber unter Vermeidung unnötigen Schüttelns, mit 2 ccm n-Ammoniak und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g des Filtrats = 2 g Opiumextrakt behandelt man weiter, wie unter Opium (s. Drogen) angegeben wurde.

Die gefundene Morphinzahl entspricht 2 g Opiumextrakt und gibt mit 30 multipliziert die Morphinprozente des respektiven Opiums.

b) Alkaloidbestimmung nach dem D. A. V. Dasselbe verlangt 20,00% Morphin.

c) Identitätsnachweis. S. allgemeine Methode.

d) Verlust bei 100° C.

e) Asche.

Grenzwerte: S. I. Dezenium der Helfenb. Annalen, S. 328.

### **Extractum Ferri pomati — Eisenhaltiges Apfelextrakt.**

a) Aschebestimmung. 2 g Extrakt verascht man in einem Tiegel, glüht, bis konstantes Gewicht eingetreten ist, und wägt.

b) Verlust bei 100° C.

c) Eisenbestimmung. Man löst die Asche in 5 bis 10 ccm Salzsäure, kocht mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt auf 100 ccm. Die Lösung filtriert man durch ein trockenes Filter. 50 ccm

des Filtrats versetzt man mit Ammoniak in geringem Überschuß und erhitzt die Mischung solange, bis sich alles Eisen abgeschieden hat. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des gefundenen Eisenoxyds mit 0,7 multipliziert ergibt das Eisen.

Oder man berechnet genauer nach dem Ansatz:

$$159,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3 : 111,7 \text{ Fe}_2 = \text{gef. Menge Fe}_2\text{O}_3 : x.$$

Grenzwerte:

Verlust bei 100° C . . . . .	20 bis 30%
Asche . . . . .	9 „ 25„
Fe . . . . .	6 „ 7„

Extrakte mit mehr als 7,5% Fe sind nicht haltbar.

d) Eisenbestimmung nach dem D. A. V. Dasselbe verlangt titrimetrisch bestimmt mindestens 5,00% Fe.

### Tincturae — Tinkturen.

Die allgemeine Methode, nach der man Tinkturen untersucht, ist folgende:

a) Spez. Gewicht bei 15° C.

b) Trockenrückstand bei 100° C. 10 g dampft man in einem gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Säurezahl (nach K. Dieterich). 1 g Tinktur vermischt man mit 200 ccm 90proz. Spiritus und titriert mit alkoholischer  $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge und Phenolphthalein bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter KOH mit 5,616 multipliziert ergibt die Säurezahl.

d) Verseifungszahl (nach K. Dieterich). 3 g der betreffenden Tinktur versetzt man mit 20 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge, kocht offen 1 Stunde auf dem Dampfbad und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 500 ccm Wasser auf und titriert mit  $\frac{1}{2}$ n-Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. Bei stark gefärbten Lösungen verdünnt man auf 1 l.

Eine Filtration ist nicht vorzunehmen.

Die Anzahl der gebundenen Kubikzentimeter KOH mit 28,08 multipliziert gibt die Verseifungszahl.

Man berechnet auf 3 g, nicht auf 1 g.

e) Prüfung nach dem D. A. V. Man führt dieselbe bei denen, welche offizinell sind, aus.

Die für die Beurteilung der Tinkturen sehr brauchbare Capillaranalyse von Kunz - Krause kann nur erwähnt werden, da es bisher nicht gelungen ist, farbige Reproduktionen der Bänder herzustellen.

Für verfälschte Tinkturen sei auf die Abhandlung von K. Dieterich, Pharmaz. Centralhalle 1899, Nr. 4, „Die Wertbestimmung der Tinkturen“ verwiesen.

Folgende Tabelle soll nach dem heutigen Stand der Wissenschaft die Grenzwerte vereinigen:

## Grenzwerte:

Nr.	Tinctura	Säurezahlen nach K. Dieterich	Verseifungszahlen nach K. Dieterich	Trockenrückstand %
1	Absinthii D. A. V . . . . .	8,40 bis 8,96	28,00 bis 68,10	2,22 bis 3,21
2	Aconiti D. A. V . . . . .	3,36 „ 3,62	43,31 „ 46,39	1,45 „ 3,12
3	Aloes D. A. V . . . . .	25,40 „ 25,67	117,60 „ 162,00	8,60 „ 15,87
4	„ composita D. A. V . . . . .	5,32 „ 8,40	43,40 „ 65,80	2,30 „ 3,80
5	amara D. A. V . . . . .	6,72 „ 7,00	56,00 „ 58,80	3,96 „ 5,81
6	Arnicae D. A. V . . . . .	8,96 „ 9,52	26,00 „ 37,80	1,05 „ 2,24
7	„ duplex . . . . .	9,80 „ 12,23	36,40 „ 61,60	2,25 „ 4,31
8	aromatica D. A. V . . . . .	3,64 „ 6,72	19,60 „ 32,20	1,56 „ 2,15
9	Asae foetidae Ph. G. II . . . . .	7,00 „ 9,52	46,20 „ 50,00	6,54 „ 10,32
10	Aurantii D. A. V . . . . .	9,24 „ 10,36	82,60 „ 104,30	6,52 „ 8,26
11	Benzoës D. A. V . . . . .	31,63 „ 33,04	129,20 „ 135,80	13,48 „ 16,93
12	„ venalis . . . . .	19,88 „ 25,48	70,00 „ 128,60	10,18 „ 15,87
13	Calami D. A. V . . . . .	5,60 „ 11,20	—	3,77 „ 5,51
14	Cannabis indicae Ph. G. II . . . . .	5,18 „ 5,46	21,00 „ 28,00	3,45 „ 4,82
15	Cantharidum D. A. V . . . . .	4,48 „ 6,16	18,40 „ 23,80	1,15 „ 2,85
16	Capsici D. A. V . . . . .	5,32 „ 5,88	18,20 „ 22,40	1,02 „ 1,87
17	Cascarillae Ph. G. I . . . . .	4,48 „ 6,16	16,80 „ 32,80	1,37 „ 2,24
18	Catechu D. A. V . . . . .	22,12 „ 22,68	79,80 „ 82,00	7,31 „ 11,52
19	Chinae D. A. V . . . . .	9,24 „ 11,76	72,80 „ 81,20	4,59 „ 6,90
20	„ composita D. A. V . . . . .	9,52 „ 10,92	57,40 „ 72,80	4,46 „ 6,91
21	Chinoidini . . . . .	30,24 „ 31,08	89,60 „ 95,20	8,88 „ 12,01
22	Cinnamomi Cassiae . . . . .	4,20 „ 4,76	18,20 „ 23,80	1,62 „ 2,47
23	„ D. A. V . . . . .	5,74 „ 6,14	35,00 „ 36,40	1,56 „ 1,87
24	Colchici D. A. V . . . . .	3,92 „ 4,48	15,40 „ 26,60	1,07 „ 2,06
25	Colocythidis D. A. V . . . . .	3,36 „ 4,00	18,20 „ 20,00	1,60 „ 2,65
26	Digitalis D. A. V . . . . .	7,28 „ 10,33	28,00 „ 44,80	1,93 „ 3,24
27	„ aetherea Ph. G. I . . . . .	4,76 „ 7,56	26,60 „ 33,30	1,38 „ 2,16
28	Euphorbii Ph. G. I . . . . .	4,06 „ 6,16	22,40 „ 30,80	4,30 „ 4,90
29	Ferri acetici Rademacheri . . . . .	71,68 „ 86,80	190,80 „ 238,00	—
30	„ chlorati aetherea D. A. V . . . . .	7,00 „ 7,56	95,20 „ 100,80	—
31	„ composita . . . . .	3,36 „ 5,88	8,40 „ 26,60	15,50 „ 18,50
32	„ pomati D. A. V . . . . .	17,64 „ 18,48	95,20 „ 108,80	5,33 „ 7,90
33	fumalis . . . . .	19,04 „ 19,60	70,00 „ 72,00	—
34	„ duplex . . . . .	32,62 „ 33,00	126,00 „ 128,00	—
35	Gallarum D. A. V . . . . .	36,40 „ 38,36	224,00 „ 266,00	11,76 „ 16,12
36	Galangae . . . . .	6,58 „ 7,28	30,80 „ 36,40	2,03 „ 2,58
37	Gentianae D. A. V . . . . .	5,50 „ 7,56	56,00 „ 64,40	5,26 „ 8,36
38	Guajaci Ph. G. I . . . . .	22,40 „ 23,80	58,80 „ 63,00	12,81 „ 16,91
39	„ ammoniata . . . . .	29,68 „ 30,80	61,60 „ 63,00	15,33 „ 15,41
40	Hellebori viridis Ph. G. I . . . . .	5,32 „ 6,16	23,80 „ 28,00	1,75 „ 2,12
41	Ipecacuanhae D. A. V . . . . .	4,48 „ 5,18	21,00 „ 25,20	1,41 „ 1,98
42	Lobeliae D. A. V . . . . .	5,60 „ 5,88	26,60 „ 30,80	1,21 „ 1,91
43	Macidis Ph. G. I . . . . .	4,76 „ 5,04	23,80 „ 26,60	1,46 „ 3,15
44	Myrrhae D. A. V . . . . .	5,88 „ 7,28	40,60 „ 71,40	4,11 „ 7,19
45	Opii benzoica D. A. V . . . . .	14,00 „ 15,00	30,80 „ 47,60	6,35 „ 6,59
46	„ crocata D. A. V . . . . .	14,00 „ 17,08	58,80 „ 89,60	4,78 „ 6,92
47	„ simplex D. A. V . . . . .	6,72 „ 17,08	49,00 „ 65,80	4,00 „ 5,81
48	Pimpinellae D. A. V . . . . .	4,20 „ 6,16	38,50 „ 43,30	2,79 „ 4,41
49	Pini composita Ph. G. I . . . . .	8,68 „ 8,96	37,80 „ 47,60	3,24 „ 4,99
50	Ratanhia D. A. V . . . . .	2,80 „ 5,88	72,80 „ 81,20	5,92 „ 7,14
51	Resinae Jalapae Ph. G. I . . . . .	4,48 „ 5,88	50,40 „ 53,20	7,49 „ 8,67
52	Rhei aquosa D. A. V . . . . .	4,20 „ 6,16	19,60 „ 32,20	4,49 „ 5,50
53	„ vinosa D. A. V . . . . .	8,96 „ 9,24	110,60 „ 254,80	14,00 „ 21,50
54	Scillae D. A. V . . . . .	6,58 „ 8,40	19,60 „ 21,00	8,15 „ 14,21
55	„ kalina Ph. G. I . . . . .	3,92 „ 4,48	5,60 „ 7,00	1,51 „ 2,14

## Grenzwerte:

Nr.	Tinctura	Säurezah'len nach K. Dieterich	Verse'fungszahlen nach K. Dieterich	Trockenrückstand %
56	Secalis cornuti Ph. G. I . . .	4,20 bis 4,48	11,20 bis 15,40	0,86 bis 2,20
57	Spilanthis comp. Ph. G. I . . .	9,80 „ 12,32	43,40 „ 51,80	3,89 „ 5,13
58	Strophanti D. A. V . . . .	2,21 „ 3,92	12,60 „ 19,60	1,15 „ 2,05
59	Strychni D. A. V . . . .	3,64 „ 6,16	14,00 „ 25,80	0,85 „ 1,58
60	Valerianae D. A. V . . . .	2,52 „ 5,88	33,60 „ 51,80	3,82 „ 5,83
61	„ aetherea D. A. V . . . .	4,48 „ 5,88	18,20 „ 25,20	1,06 „ 2,34
62	Vanillae Ph. G. I . . . .	8,40 „ 8,68	50,40 „ 58,80	3,85 „ 4,63
63	Veratri D. A. V . . . .	3,92 „ 4,20	25,20 „ 32,20	1,35 „ 2,10
64	Zingiberis D. A. V . . . .	2,80 „ 5,60	12,60 „ 21,00	0,73 „ 1,27

Für Tinct. Digitalis, Ipecacuanhae, Opii und Strychni machen sich noch folgende spezielle Bestimmungen nötig:

**Tinctura Digitalis — Fingerhuttinktur.**

Digitoxinbestimmung (nach C. C. Keller).

Man dampft 200 g Tinktur im Wasserbad auf ca. 20 g ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, verdünnt auf 222 g und verfäht, wie bei Folia Digitalis angegeben.

Grenzwerte: Digitoxingehalt 0,013 bis 0,039%.

**Tinctura Ipecacuanhae — Brechwurzeltinktur.**

Emetinbestimmung: Nach dem D. A. V.

**Tinctura Opii simplex et crocata — Einfache und safranhaltige Opiumtinktur.**

Morphingehalt: Nach dem D. A. V oder nach der Vorschrift von E. Dieterich, die hier wiedergegeben sei.

50 g Opiumtinktur (simplex oder crocata) dampft man in tariierter Schale auf dem Wasserbad auf 15 g ein, verdünnt mit Wasser bis zum Gewicht von 38 g, versetzt diese mit 2 ccm n-Ammoniak, mischt durch einmaliges Schütteln und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 32 g dieses Filtrates = 40 g Tinktur behandelt man nun weiter, wie unter Opium angegeben wurde. Das Gewicht des Morphins mit 2,5 multipliziert ergibt den Morphingehalt der Tinktur nach Prozenten, mit 26,5 multipliziert erhalten wir die Morphiprozente des betreffenden Opiums.

Grenzwerte:

	crocata:	simplex:
Spez. Gewicht bei 15° C . . . . .	0,980 bis 0,984	0,974 bis 0,978
S.-Z. . . . .	14,00 „ 17,08	6,72 „ 17,08
V.-Z. . . . .	58,80 „ 89,60	49,00 „ 65,80
Trockenrückstand . . . . .	4,78 „ 6,92%	4,00 „ 5,81%
Alkaloid . . . . .	1%	1%

Anforderungen: Sollen obigen Grenzwerten und dem D. A. V entsprechen.

**Tinctura Strychni — Brechnußtinktur.**

Alkaloidbestimmung nach dem D. A. V.

Anforderungen: Soll nachstehenden Grenzwerten und dem D. A. V entsprechen.

Grenzwerte:

Spez. Gewicht bei 15° C . . . . .	0,896 bis	0,909
S.-Z. . . . .	3,64	„ 6,16
V.-Z. . . . .	14,00	„ 25,80
Trockenrückstand . . . . .	0,85	„ 1,58%
Alkaloid . . . . .		0,25 %

**Unguenta et Pastae — Salben und Pasten**

(nach E. Dieterich).

Mikrometrische Messung.

Man bettet eine möglichst geringe Menge der zu untersuchenden Salbe auf dem Objektträger in flüssiges Paraffin ein und verteilt durch gelindes Reiben mit dem Deckgläschen möglichst fein. Man bringt das Präparat unter ein Mikroskop und stellt die Maximalgröße der einzelnen Teilchen fest. Zum Messen bedient man sich eines Okularmikrometers 5 mm = 100 Teilstriche bei 590facher Vergrößerung. 1 Teilstrich = 0,00135 mm = 1,35  $\mu$ .

**Grenzwerte:**

	Maximalgröße in $\mu$
<b>Unguentum:</b> Acidi borici D. A. V . . . . .	263,25
„ „ concentratum . . . . .	251,10
„ salicylici . . . . .	206,55
Bismuti subnitri. concentratum . . . . .	87,75
Cerussae D. A. V . . . . .	43,20
„ concentratum . . . . .	37,80
Chrysarobini concentratum . . . . .	132,30
Hydrargyri album D. A. V . . . . .	41,00
„ „ concentratum . . . . .	64,80
„ cinereum D. A. V . . . . .	25,65
„ „ durum . . . . .	20,25
„ rubrum D. A. V . . . . .	40,50
„ „ concentratum . . . . .	80,00
Jodoformii concentratum . . . . .	216,00
Minii rubrum concentratum . . . . .	60,00
Resorcini concentratum . . . . .	160,65
sulfuratum . . . . .	95,85
„ concentratum . . . . .	76,95
„ compositum concentratum . . . . .	128,25
Tartari stibiati . . . . .	67,20
Wilkinsonii . . . . .	103,95
Zinci D. A. V . . . . .	33,75
„ concentratum . . . . .	6,75
<b>Pasta:</b> salicylica mit gelber Vaseline . . . . .	20,25
„ „ weißer „ . . . . .	43,20
Zinci D. A. V . . . . .	36,45
„ salicylata D. A. V . . . . .	43,20

Diese Grenzen sollen gut verriebene Salben im allgemeinen nicht wesentlich überschreiten.

Bei **Unguentum Hydrargyri album, einereum und rubrum** bestimmt man außer der Maximalgröße des Präcipitats, Quecksilbers bzw. Quecksilberoxyds noch den Gehalt an weißem Quecksilberpräcipitat, metallischem Quecksilber bzw. rotem Quecksilberoxyd nach den im D. A. V. angegebenen Titrationsverfahren.

Für die Bestimmung des Quecksilbers in der grauen Salbe ist als Schnellmethode noch folgende sehr empfehlenswert:

Man nimmt 5 bis 10 g Salbe in Arbeit und übergießt dieselbe in einem kleinen gewogenen Becherglase (von 100 bis 150 ccm Inhalt) mit ungefähr 30 g Äther. Unter Umschwenken und eventuellem gelinden Erwärmen löst man das Fett, läßt recht gut absetzen und gießt die ätherische Fettlösung vorsichtig von dem Quecksilberschlamm ab. Man wiederholt diese Behandlung nochmals mit weniger Äther und gibt nach dem nochmaligen Abgießen 1 bis 2 ccm Sol. Stanni chlorati hinzu. Durch gelindes Erwärmen findet ein schnelles und vollständiges Zusammenfließen der Quecksilberkügelchen statt. Nach dem Auswaschen des Zinnsalzes mit Wasser, dann mit etwas Alkohol und Äther kann man bei 30 bis 40° C trocknen oder auch das Becherglas mit einem sauberen Tuche auswischen und sofort zur Wägung bringen. Nach dieser Methode ist man sicher, das Quecksilber frei von jeglichen Verunreinigungen zu erhalten, und die Bestimmung geht schnellstens zu erledigen.

Mit diesen Methoden sind diejenigen für die galenischen Präparate und für die Drogen bei weitem nicht erschöpft. Bei dem beschränkten Platz haben jedoch nur die wichtigsten Methoden und die zur Beurteilung notwendigsten Momente Platz finden können; in bezug auf die diesbezügliche Literatur sei auf die in der Einleitung zu Drogen und galenische Präparate gegebene Literaturliste verwiesen.

---

# Ätherische Öle.

Von

Dr. E. Gildemeister in Miltitz bei Leipzig.

Die auf den Nachweis von Verfälschungen gerichtete Untersuchung der ätherischen Öle wird teils auf physikalischem, teils auf chemischem Wege ausgeführt.

Zunächst wird durch Feststellung der physikalischen Eigenschaften ermittelt, ob bei dem zu prüfenden Öl sämtliche Konstanten innerhalb der für reine Öle aufgestellten Grenzwerte liegen. Trifft dies zu, so ist damit die Unverfälschtheit des Öls noch nicht immer bewiesen. Vielfach entscheidet hierüber erst die chemische Untersuchung, durch die man Art und Grad der Verfälschung erfährt, oder durch die man die Güte eines reinen Öls feststellen kann.

Zur physikalischen Prüfung gehören die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, des optischen Drehungsvermögens und der Löslichkeit in Alkohol von verschiedener Stärke, mitunter auch die des Erstarrungspunktes, der Siedetemperatur oder des Verdampfungsrückstandes. Die gebräuchlichen Fälschungsmittel, wie Spiritus, fettes Öl, Petroleum, Terpentinöl, Cedernholzöl usw., werden fast immer eine oder mehrere der physikalischen Konstanten ändern und dadurch entdeckt werden. So vermindert beispielsweise Terpentinöl, wenn es Pomeranzenöl zugesetzt wird, dessen Drehungsvermögen; Cedernholzöl hebt die Löslichkeit des Lavendelöls in 70 proz. Alkohol auf; die Verfälschung eines jeden ätherischen Öls mit Spiritus hat mit wenigen Ausnahmen die Erniedrigung des spezifischen Gewichts zur Folge; durch Petroleum wird der Erstarrungspunkt des Sternanisöles heruntergesetzt und die Löslichkeit in 90 proz. Alkohol beeinträchtigt usw.

Der physikalischen Untersuchung schließt sich die chemische an. Liegt ein Verdacht auf eine bestimmte Verfälschung vor, so sucht man das Fälschungsmittel möglichst zu isolieren und zu kennzeichnen. Selbst wenn das Öl normal befunden wird, ist häufig noch eine Qualitätsbestimmung wünschenswert. Welche der im folgenden beschriebenen Verfahren anzuwenden sind, hängt von der Zusammensetzung des betreffenden Öles ab. Bei einigen Ölen sind Alkohole, bei anderen Ester, Aldehyde, Phenole oder Ketone die hauptsächlichsten, den Wert bestimmenden Bestandteile, durch deren quantitative Ermittlung man nicht nur Auskunft über normale oder anormale Beschaffenheit, sondern auch über die Qualität erhält. So ist von zwei unverfälschten Lavendel-

ölen dasjenige das bessere, das den höheren Estergehalt besitzt; Cassiaöl wird nach seinem Aldehydgehalt, Kümmelöl nach seinem Ketongehalt und Nelkenöl nach seinem Phenolgehalt bewertet.

Selbstverständlich dürfen Geruch und Geschmack bei der Beurteilung der Öle nicht außer acht gelassen werden. Vor der Untersuchung müssen stark wasserhaltige Öle durch Schütteln mit wasserfreiem Natriumsulfat (Natrium sulfuricum siccum) getrocknet werden.

### Feststellung der physikalischen Konstanten.

**Spezifisches Gewicht.** Die Ermittlung des spezifischen Gewichts geschieht, wenn genügend Untersuchungsmaterial vorhanden ist, am bequemsten mit einer Senkwage nach Mohr oder Westphal; reicht die Menge des Öles hierzu nicht aus, so bedient man sich eines Pyknometers unter genauer Einhaltung einer Temperatur von  $+15^{\circ}\text{C}$ . Verharzte Öle haben meist eine größere Dichte als frische.

**Optisches Drehungsvermögen.** Das Rotationsvermögen der ätherischen Öle kann in jedem für Natriumlicht eingerichteten Polarisationsapparate bestimmt werden; besonders zu empfehlen ist der Laurentsche Halbschattenapparat. Bei dunklen Ölen benutzt man, um ein Verdünnen mit einem Lösungsmittel zu umgehen, kurze Beobachtungsröhren von 50 und 20 mm Länge. Man bezeichnet mit  $\alpha_D$  den im 100-mm-Rohr direkt abgelesenen Drehungswinkel, mit  $(\alpha)_D$  das nach der Formel  $(\alpha)_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$  berechnete spezifische Drehungsvermögen<sup>1)</sup>.

Hierbei bedeutet  $l$  die Rohrlänge in Millimetern und  $d$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit. Im allgemeinen ist es nicht notwendig, eine bestimmte Temperatur innezuhalten, nur bei einzelnen Ölen, wie Citronen- und Pomeranzenöl, führt man die Bestimmung bei  $+20^{\circ}$  aus.

**Brechungsvermögen.** Der Brechungsexponent  $n_D$  kann manchmal bei der Feststellung gewisser Verfälschungsmittel zwar gute Dienste leisten, seine Brauchbarkeit als Konstante für die Öle selbst tritt aber hinter denen der Dichte und des Drehungsvermögens stark zurück; er ist deshalb hier nicht berücksichtigt worden. Von Wert ist der Brechungsindex unter Umständen bei Feststellung der Reinheit der als Riechstoffe verwendeten chemischen Individuen.

**Löslichkeit.** Zu den gebräuchlichen Löslichkeitsbestimmungen der ätherischen Öle wird hauptsächlich Alkohol von 70, 80 und 90 Volumprozenten angewandt. Man fügt zu 1 ccm des in einem graduierten Meßzylinderchen befindlichen Öles so lange unter Umschütteln Alkohol von bestimmter Stärke tropfenweise hinzu, bis Lösung erfolgt. Meist wird die Flüssigkeit auch dann klar bleiben, wenn weitere Mengen des Lösungsmittels zugesetzt werden, in einzelnen Fällen tritt aber selbst bei reinen Ölen später wieder eine opalisierende Trübung ein. Enthält das zu prüfende Öl Petroleum, so scheidet sich dieses nach längerem Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit in Tropfen ab, während sich

<sup>1)</sup> Vgl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. 2. Aufl. Braunschweig 1898.

fettes Öl am Boden des Gefäßes ansammelt. Cedernholz-, Copaiwabalsam-, Gurjunbalsamöl sowie auch Terpentinöl sind ziemlich schwer in Alkohol löslich und machen sich durch diese Eigenschaft bemerkbar, wenn sie anderen leichter löslichen Ölen in betrügerischer Absicht zugesetzt sind.

**Erstarrungspunkt.** Der im Laboratorium von Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 49) zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von ätherischen Ölen (z. B. Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl) benutzte Apparat ist dem bekannten Beckmannschen

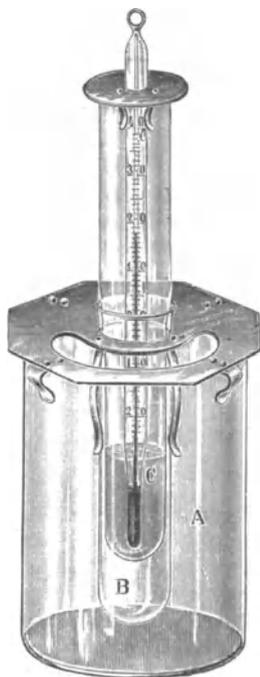


Fig. 1.  
Apparat zur Bestimmung  
des Erstarrungspunktes.

Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung nachgebildet und hat die aus Fig. 1 ersichtliche Form. Das Batterieglas *A* dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit oder des Kältegemisches. Das in dem Metalldeckel hängende Glasrohr *B* bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr *C* und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Öles. Das Gefrierrohr *C* ist oben weiter und wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande des Rohres *B* aufliegt. Zur Fixierung von *C* sind im Rohre *B*, etwa 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Das in halbe Grade eingeteilte Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben läßt, festgehalten.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man bei Anis- und Sternanisöl das Batterieglas mit kaltem Wasser und Eisstückchen, bei Fenchelöl aber mit einer aus Eis- und Kochsalz hergestellten Kältemischung. Dann gießt man in das Gefrierrohr so viel von dem zu untersuchenden Öle, daß es etwa 5 cm hoch darin steht, und bringt das Thermometer, das an keiner Stelle die Wand berühren darf, in die Flüssigkeit. Während des Abkühlens ist das überkaltete Öl vor Erschütterungen, die vorzeitiges Erstarren hervorbringen würden, zu schützen. Ist das Thermometer etwa  $5^{\circ}$  unter den Erstarrungspunkt, also bei Anisöl auf  $+12^{\circ}$ , bei Sternanisöl auf  $+10^{\circ}$ , bei Fenchelöl auf  $+3^{\circ}$  gesunken, so sucht man durch Reiben und Kratzen mit dem Thermometer an der Gefäßwand die Krystallisation einzuleiten. Gelingt das auf diese Weise nicht, so bringt man ein Kryställchen von erstarrtem Öl oder etwas festes Anethol in die Flüssigkeit, worauf das Erstarren unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Das Festwerden beschleunigt man durch fortwährendes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Öles nennt.

Steht ein solcher Apparat nicht zur Verfügung, so kann, wenn die Menge des zu untersuchenden Öles nicht zu klein ist, d. h. mindestens

100 g beträgt, die Bestimmung in einer gewöhnlichen Flasche, die durch Einstellen in ein Kältegemisch abgekühlt wird, ausgeführt werden. Die Resultate stimmen mit den in dem oben beschriebenen Apparate erhaltenen gut überein.

**Fraktionierte Destillation. Siedetemperatur.** Die fraktionierte Destillation wird angewandt, wenn es sich darum handelt, einen bestimmten Bestandteil eines Öles zu isolieren oder einzelne Anteile voneinander zu trennen. Zur wissenschaftlichen Untersuchung ist eine sehr oft wiederholte Fraktionierung mit komplizierten Fraktionsaufsätzen erforderlich, um eine, mitunter noch recht unvollkommene Trennung der verschiedenen siedenden Bestandteile herbeizuführen. Bei der Prüfung auf Verfälschung dient die fraktionierte Destillation häufig zur Isolierung von Verfälschungsmitteln wie Alkohol, Petroleum, Terpentinöl und anderen. Citronenöl, Rosmarinöl und Spiköl werden auf Terpentinöl geprüft, indem man von dem Öle 10 oder 50% abdestilliert, um aus dem Drehungsvermögen des Destillates eine etwaige Verfälschung zu ermitteln. Will man hierbei übereinstimmende Resultate erhalten, so müssen stets Destillationskölbchen von gleicher Größe benutzt werden, in denen die Fraktionierung so ausgeführt wird, daß das Destillat Tropfen für Tropfen niederfällt.

Der bei der Prüfung der genannten drei Öle im Laboratorium von Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 46) angewandte Ladenburgsche Fraktionierkolben hat die aus Fig. 2 ersichtliche Form und Größe.

Die Siedepunktangaben dieses Abschnittes beziehen sich auf Bestimmungen, bei denen sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf befindet.

Zur Trennung hochsiedender Anteile ist manchmal die Destillation im Vakuum (bei 3 bis 15 mm Druck) erforderlich.

Durch Destillation mit Wasserdampf trennt man die flüchtigen ätherischen Öle von fremden, nicht flüchtigen Zusätzen, z. B. von Kollophonium, Paraffin, Schmieröl, fettem Öl usw.

## Chemische Untersuchungsmethoden.

### Bestimmung des Gehalts an Estern durch Verseifen.

Die Ester der Alkohole  $C_{10}H_{18}O$  und  $C_{10}H_{20}O$  gehören wegen ihres Wohlgeruches zu den wertvollsten Bestandteilen der ätherischen Öle.

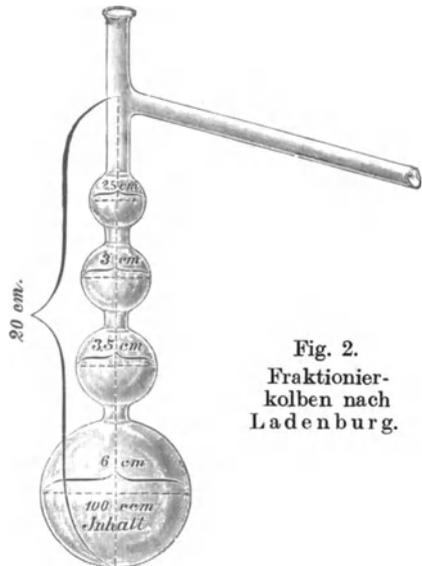


Fig. 2.  
Fraktionierkolben nach  
Ladenburg.

Linalylacetat ist der Hauptgeruchsträger des Bergamottöls, des Petit-grain- und des Lavendelöles, Bornylacetat verleiht den Fichtennadelölen ihr charakteristisches Aroma, Menthylacetat findet sich im Pfefferminzöl usw. Alle diese Ester lassen sich leicht durch alkoholisches Kali verseifen und quantitativ bestimmen, und zwar in derselben Weise, wie dies bei der Analyse der Fette gebräuchlich ist.

Man unterscheidet Säurezahl (S.Z.), Esterzahl (E.Z.) und Verseifungszahl (V.Z.). Die Säurezahl drückt aus, wieviel Milligramm KOH notwendig sind, um die in 1 g Öl enthaltene Menge freier Säure zu neutralisieren. Die Esterzahl gibt das zur Verseifung des in 1 g Öl enthaltenen Esters verbrauchte Kali in Milligrammen an. Mit Verseifungszahl bezeichnet man die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Da die ätherischen Öle gewöhnlich nur sehr wenig freie Säure enthalten, so können hohe Säurezahlen Verfälschungen mit freien Säuren (z. B. Ölsäure, Benzoesäure, Salicylsäure) erkennen lassen.

Die Verseifung führt man in einem 100 ccm enthaltenden, weit-halsigen Kölbchen aus Kaliglas aus. Ein etwa 1 m langes, durch einen durchbohrten Stopfen gestecktes Glasrohr dient als Rückflußkühler. In ein solches Kölbchen wiegt man etwa 1,5 g Öl auf 1 cg genau ab und fügt 10 bis 20 ccm<sup>1)</sup> alkoholische  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge hinzu. Zuvor hat man das mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzte Öl auf freie Säure geprüft. Man erhitzt das Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohr 1 Stunde<sup>2)</sup> auf dem Dampfbade, verdünnt nach dem Erkalten den Kolbeninhalt mit etwa 50 ccm Wasser und titriert den Überschuß von Lauge mit  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure zurück.

Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$\left. \begin{array}{l} \text{S.Z.} \\ \text{E.Z.} \\ \text{V.Z.} \end{array} \right\} = \frac{28 \cdot a}{s},$$

wobei  $a$  die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge und  $s$  die angewandte Ölmenge in Grammen bedeutet.

Um aus der gefundenen Esterzahl den Gehalt eines Öles an Linalyl-, Geranyl- oder Bornylacetat ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCH}_2\text{CO}$ , Molek.-Gewicht 196) zu berechnen, wendet man folgende Gleichung an:  $\frac{196 \cdot \text{E.Z.}}{560} = \text{Prozent Ester}$ .

Bei den Essigestern der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OCH}_2\text{O}$  (Molek.-Gewicht 198), wie Menthyl-, Citronellylacetat usw., ist der Estergehalt in Prozenten ausgedrückt  $= \frac{198 \cdot \text{E.Z.}}{560}$ .

<sup>1)</sup> In den meisten Fällen genügen 10 ccm, bei einigen Ölen mit hohem Estergehalt, wie beispielsweise Römisch Kamillen- oder Wintergrünöl muß man 20 bis 30 ccm nehmen.

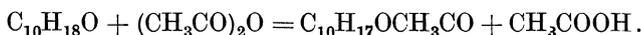
<sup>2)</sup> Um Menthylvalerianat vollständig zu verseifen, muß mit 60 ccm  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge 6 Stunden gekocht werden. Die Verseifung von Bornylvalerianat erfordert dreistündiges Kochen mit 30 ccm derselben Lauge.

Um den Gehalt an Alkoholen  $C_{10}H_{18}O$  (Molek.-Gewicht 154),  $C_{10}H_{20}O$  (Molek.-Gewicht 156) und  $C_{15}H_{24}O$  (Molek.-Gewicht 220) zu finden, dienen die Formeln:

$$\frac{154 \cdot \text{E.Z.}}{560}, \quad \frac{156 \cdot \text{E.Z.}}{560}, \quad \frac{220 \cdot \text{E.Z.}}{560}.$$

#### Bestimmung des Gehalts an freien Alkoholen durch Acetylieren.

Die als Ester in ätherischen Ölen vorkommenden Alkohole  $C_{10}H_{18}O$ ,  $C_{10}H_{20}O$  und  $C_{15}H_{24}O$  sind auch häufig im freien Zustande anzutreffen, z. B. Borneol, Isoborneol, Geraniol, Terpeneol, Linalool, Thujylalkohol, Menthol, Citronellol, Santalol. Zur Bestimmung benutzt man ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, mit dem sie sich beim Erhitzen zu Essigsäureestern umsetzen, z. B.:



Quantitativ erfolgt diese Umwandlung nur bei Borneol, Isoborneol, Geraniol, Menthol, Citronellol und Santalol. Linalool und Terpeneol werden beim Kochen mit Acetanhydrid teilweise unter Wasserabspaltung zersetzt, weshalb bei diesen Alkoholen ein abgeändertes Verfahren (siehe unten) angewandt werden muß. Zur quantitativen Acetylierung (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1894, 65) werden 10 ccm des Öles mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwa 2 g entwässertem (geschmolzenem) Natriumacetat in einem mit eingeschlifftem Kühlrohr versehenen Kölbchen (Fig. 3) 1 Stunde im gleichmäßigen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und erwärmt unter mehrmaligem Umschütteln  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, scheidet darauf das Öl im Scheidetrichter ab und wäscht so lange mit Wasser oder besser Kochsalzlösung nach, bis die Reaktion neutral ist.

Von dem mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron getrockneten acetylierten Öle werden 1,5 g nach dem auf S. 782 beschriebenen Verfahren verseift. Die der Esterzahl entsprechende Menge des im ursprünglichen Öle enthaltenen Alkohols berechnet man (für  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge) nach folgenden Gleichungen:

- 1) Proz. Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  im ursprünglichen Öle =  $\frac{a \cdot 7,7}{s - (a \cdot 0,021)}$ ,
- 2) Proz. Alkohol  $C_{10}H_{20}O$  im ursprünglichen Öle =  $\frac{a \cdot 7,8}{s - (a \cdot 0,021)}$ ,
- 3) Proz. Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  im ursprünglichen Öle =  $\frac{a \cdot 11,0}{s - (a \cdot 0,021)}$ .



Fig. 3.  
Acetylierungs-  
Kölbchen.

In diesen Formeln bezeichnet  $a$  die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge,  $s$  die Menge des zur Verseifung verwandten acetylierten Öles in Grammen.

Nun ist zu berücksichtigen, daß ein Teil des Alkohols manchmal schon von vornherein im Öl verestert enthalten ist, was bei niedrigem Estergehalt vernachlässigt werden kann. Um bei hohem Estergehalt den bedeutender werdenden Fehler auszuschalten, bedient man sich einer von T. T. Cocking (Parfum. Record 9, 37; 1918; Bericht von Schimmel & Co. 1918, 104) aufgestellten Formel:

$$\frac{(E.Z._2 - E.Z._1) \cdot m}{(1333 - E.Z._2) \cdot 0,42}$$

Es bedeutet E.Z.<sub>1</sub> die Esterzahl des ursprünglichen, E.Z.<sub>2</sub> die des acetylierten Öles und  $m$  das Molekulargewicht des betreffenden Alkohols.

Wie erwähnt, erleiden Linalool und Terpeneol beim direkten Kochen mit Essigsäureanhydrid eine teilweise Zersetzung durch Wasserabspaltung, wodurch um 15 bis 22% zu niedrige Werte gefunden werden. Bessere Ergebnisse erhält man beim Terpeneol, wenn man es mit 4 Teilen Xylol 5 Stunden kocht. Bei Linalool, auf dieselbe Weise verdünnt, fand man im günstigsten Fall, d. h. nach 12stündigem Kochen, nur 91,5% des angewandten Linalools.

#### Aldehydbestimmung durch die Bisulfitmethode von Schimmel & Co.

Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft einiger Aldehyde, mit Natriumbisulfit wasserlösliche Verbindungen einzugehen. Schüttelt man aldehydreiche Öle, wie Cassiaöl (Zimtaldehyd) oder Lemongrasöl (Citral), mit heißer konz. Natriumbisulfitlösung durch, so geht der gesamte Aldehyd in die wässrige Lösung, während die übrigen Anteile des Öles als wasserunlösliche Schicht obenauf schwimmen. Die Volumenabnahme, die das Öl bei diesem Prozeß erlitten hat, entspricht seinem Gehalt an Aldehyd.

Zur Bestimmung (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1890, 12) verwendet man ein besonderes Glaskölbchen (Cassiakölbchen, Aldehydkölbchen, Fig. 4) von ungefähr 100 ccm Inhalt, das mit einem etwa 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite versehen ist, der in  $\frac{1}{10}$  ccm eingeteilt ist. Der Hals faßt etwas über 6 ccm; der Nullpunkt der Skala befindet sich ein wenig oberhalb der Stelle, wo der Kolben in den Hals übergeht.

In dieses Kölbchen mißt man mit einer Pipette genau 10 ccm Öl ab, setzt die gleiche Menge einer ungefähr 30 proz. Lösung von Natriumbisulfit (saurer schwefligsaures Natron) hinzu, schüttelt um und setzt es in ein kochendes Wasserbad. Nachdem das anfangs entstehende Gerinnsel flüssig geworden ist, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erwärmen im Wasserbade und häufigem Umschütteln so viel Bisulfitlösung hinzu, bis das Kölbchen zu stark drei Vierteln gefüllt ist. Dann erwärmt man noch einige Zeit im Wasserbade, bis keine festen Partikelchen mehr in der Flüssigkeit schwimmen, die Salzlösung

mit einem klaren Öl überschichtet und der Geruch nach Aldehyd verschwunden ist.

Nach dem Erkalten füllt man das Kölbchen mit Bisulfitlösung auf, so daß das Öl in den Hals steigt, und die untere Grenze der Ölschicht genau mit dem Nullpunkte der Skala auf dem Flaschenhalse abschneidet. Die Anzahl Kubikzentimeter der nicht aldehydischen Bestandteile liest man auf der Skala ab und findet durch Subtraktion von 10 den Aldehydgehalt.

Nach diesem Verfahren läßt sich der Gehalt nur bei solchen Ölen genauer bestimmen, die relativ reich an Aldehyd sind, wie Cassiaöl und Lemongrasöl. Ganz unzureichend ist aber diese Bestimmung bei Citronenöl, bei dem man die auf S. 795 beschriebene Methode anwendet.

#### Bestimmung von Aldehyden und Ketonen mit neutralem Sulfit nach Burgess (Sulfitmethode).

An Stelle von saurem Sulfit kann man auch neutrales Sulfit zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde Citral und Zimtaldehyd im Cassiakölbchen anwenden. Auf dieselbe Weise lassen sich sogar die Ketone Carvon und Pulegon bestimmen, was nach dem oben beschriebenen Verfahren nicht möglich ist.

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: 5 ccm Öl werden in einem Cassiakölbchen mit einer gesättigten (40 proz.) Natriumsulfitlösung zusammengebracht und das Gemisch nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung im Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd wird von Zeit zu Zeit mit verdünnter Essigsäure (1 : 5) neutralisiert, bis bei weiterem Erwärmen, selbst auf Zusatz von Natriumsulfitlösung, keine Rötung mehr eintritt. Hierauf wird das Öl durch Nachfüllen von Wasser in den Kolbenhals gebracht und sein Volumen nach dem Erkalten genau abgelesen. Durch Multiplikation der absorbierten Ölmenge mit 20 ergibt sich der Prozentgehalt an Aldehyd oder Keton.

Sadtler (Journ. Soc. Chem. Ind. 23, 303; 1904) hat vorgeschlagen, die bei der Einwirkung der Aldehyde oder Ketone frei werdende Menge NaOH, unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator, titrimetrisch zu bestimmen und daraus den Gehalt an Aldehyd oder Keton zu berechnen. In der Praxis ist dies Verfahren aber an der Unmöglichkeit, die Endreaktion scharf zu erkennen, gescheitert.

#### Phenolbestimmung.

Zur annähernd genauen Bestimmung schüttelt man ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Öles mit überschüssiger, dünner Natronlauge aus. Die Volumverminderung des Öles zeigt dann die Menge der vorhandenen Phenole an. Zu dem Zwecke wird eine 60 ccm haltende



Fig. 4.  
Cassia- (Aldehyd-) Kölbchen.

Bürette bis zu dem den zehnten Kubikzentimeter bezeichnenden Teilstrich mit Natronlauge, deren Stärke man je nach Umständen verschieden wählt, angefüllt. Bei eugenolhaltigen Ölen benutzt man 3proz., bei thymol- und carvacrolhaltigen 5proz. Lauge. Dann schichtet man 10 ccm des zu untersuchenden Öles darüber, verschließt die Bürette mit einem gut passenden Kork, schüttelt kräftig um und läßt bis zur vollkommenen Trennung der beiden Schichten stehen. Etwa an den Glaswänden haftende Ölteilchen löst man durch Klopfen und Drehen der Bürette. Ist die Laugenschicht klar geworden, so liest man die Menge der nicht aus Phenolen bestehenden Bestandteile an der Skala ab. Durch Multiplikation mit 10 erfährt man den Prozentgehalt.

Statt einer Bürette kann man auch das auf der vorigen Seite abgebildete Cassiakölbchen zu den Phenolbestimmungen benutzen; besonders ist dies bei 3proz. Lauge ratsam, da sonst vielfach nicht einmal die ausreichende Menge, geschweige denn der notwendige Überschuß von Alkali vorhanden wäre.

#### Cineolbestimmung s. S. 796.

#### Nachweis von Spiritus.

Auf die bei ätherischen Ölen häufig vorkommende Verfälschung mit Spiritus wird man oft zuerst durch die Erniedrigung des spez. Gewichts aufmerksam.

In Wasser fallende Tropfen eines spiritushaltigen Öles bleiben nicht, wie es bei reinen Ölen der Fall ist, klar und durchsichtig, sondern sie erscheinen undurchsichtig und milchig getrübt.

Um den Alkohol zu trennen und zu kennzeichnen, erhitzt man das verdächtige Öl bis zum beginnenden Sieden, fängt die zuerst übergegangenen Tropfen in einem Reagensglase auf und filtriert, um mitübergerissene Öltröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter. Nachdem das Filtrat mit verdünnter Kalilauge stark alkalisch gemacht ist, versetzt man es nach dem Erwärmen auf 50 bis 60° bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Bei Gegenwart von Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit auf dem Boden der Flüssigkeit Kryställchen von Jodoform ab. Zu berücksichtigen ist, daß auch Aceton, Essigäther sowie niedrigere Aldehyde unter den gleichen Bedingungen die Jodoformreaktion geben.

Schüttelt man in einem graduierten Zylinder ein abgemessenes Quantum eines spiritushaltigen Öles mit Wasser durch, so entspricht die Zunahme der Wasserschicht ungefähr der Menge des anwesenden Spiritus. Aus dem Wasser kann man den Alkohol durch Destillation absondern und in der oben beschriebenen Weise kennzeichnen, ein Verfahren, das dem direkten Abdestillieren des Alkohols aus dem Öl noch vorzuziehen ist.

Die ungefähre Menge zugesetzten Alkohols läßt sich auch durch Vergleich der spez. Gewichte des Öles, vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser, ermitteln.

### Nachweis von fettem Öl.

Gibt ein ätherisches Öl (mit Ausnahme von Cananga-, Cedernholz-, Gurjunbalsam- und solchen Ölen, die als natürlichen Bestandteil Paraffin enthalten) selbst mit größeren Mengen 90 proz. Alkohols keine klare Lösung, und hinterläßt es beim Verdunsten auf Schreibpapier einen dauernden Fettfleck, so kann man ziemlich sicher auf eine Verfälschung mit fettem Öl schließen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß besonders die durch Pressung gewonnenen Agrumenöle, z. B. Bergamott-, Citronen- und Pomeranzenöl, auf Papier ähnliche, dauernde Flecken hervorrufen; diese Öle sind aber löslich in 90 proz. Alkohol, und der Flecken rührt nicht von fettem Öle her. Zum Nachweis des fetten Öles destilliert man das flüchtige Öl mit Wasserdampf, den man hindurchleitet, ab oder verdunstet es in einem Schälchen auf dem Wasserbade. Der Rückstand ist, wenn er aus Fett besteht, unlöslich in 70- und 90 proz. Alkohol (nur Ricinusöl ist löslich in 90 proz. Alkohol, unlöslich jedoch in 70 proz.); er entwickelt, wenn er mit Kaliumbisulfat im Reagensrohr erhitzt wird, stechende Dämpfe von Acrolein, läßt sich mit alkoholischer Kalilauge verseifen und liefert eine zwischen 180 und 200 liegende Verseifungszahl.

### Nachweis von Mineralöl.

Petroleum, Mineralöl oder Mineralölfractionen sind selbst im stärksten Alkohol schwer oder unlöslich, weshalb sie in ätherischen Ölen leicht zu entdecken sind. Das anfangs trübe Gemisch eines mit Mineralöl verfälschten ätherischen Öles mit 90 proz. Alkohol klärt sich schnell beim Stehen, und das abgeschiedene Mineralöl schwimmt als ölige Schicht auf dem Spiritus. Das mit Alkohol wiederholt ausgewaschene Mineralöl wird als solches durch seine Beständigkeit gegen Kalilauge sowie gegen konz. Schwefelsäure und Salpetersäure erkannt.

### Nachweis von Terpentinöl.

Eine bei ätherischen Ölen besonders früher häufig beobachtete Verfälschung besteht in einem Zusatz von Terpentinöl. Der Nachweis wird bei solchen Ölen, die im reinen Zustande kein Pinen — den Hauptbestandteil des Terpentinöles — enthalten, dadurch geführt, daß man diesen Kohlenwasserstoff durch oft wiederholte fraktionierte Destillation abscheidet, indem man die um 160° siedenden Anteile getrennt auffängt und durch charakteristische Derivate kennzeichnet. Hierzu sind besonders geeignet das Nitrosochlorid und die daraus dargestellten Basen Pinennitrolbenzylamin oder -piperidin.

Nach der Vorschrift von Wallach (Ann. 245, 251; 1888 und 253; 251; 1889) werden je 50 g der betreffenden Fraktion, Eisessig und Äthylnitrit (oder Amylnitrit) durch eine Kältemischung gut abgekühlt und in das Gemenge nach und nach 15 ccm rohe (33 proz.) Salzsäure eingetragen. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald krystallinisch ab; durch Absaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe und Auswaschen mit kaltem Alkohol wird es genügend rein erhalten, um weiter verarbeitet zu werden. Ein Teil des Nitrosochlorids wird

mit Kalilauge verseift und in das bei 132° schmelzende Nitrosopinen (Wallach und Lorentz, Ann. 258, 198; 1891) übergeführt. Zu einem andern Teil setzt man eine überschüssige alkoholische Lösung von Benzylamin oder Piperidin (Wallach, Ann. 245, 253; 1888; 252, 130; 1889), erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und scheidet das entstandene Nitrolamin durch Zusatz von Wasser aus; der Schmelzpunkt des Pinennitrolpiperidins liegt bei 118 bis 119°, der des Pinennitrolbenzylamins bei 122 bis 123°.

Bei ätherischen Ölen, die Pinen als natürlichen Bestandteil enthalten, wird die Verfälschung mit Terpentinöl durch die Veränderung der physikalischen Konstanten, wie spez. Gewicht, Löslichkeit und Drehungsvermögen, erkannt. In bezug auf das optische Verhalten ist zu beachten, daß es sowohl rechts- wie linksdrehendes Terpentinöl gibt.

#### Nachweis von Estern, deren Säuren mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, durch Bestimmung der Säurezahl II.

Die hierher gehörenden Ester, wie z. B. Bernsteinsäure- und Oxalsäurediäthylester, Citronensäuretriäthylester, Phthalsäuredimethyl- und -äthylester, sind für die linalylacetathaltigen Öle, Bergamott-, Lavendel- und Petitgrainöl, sehr gefährliche Verfälschungsmittel, weil sie, nur schwach oder gar nicht riechend, eine hohe E.Z.<sup>1)</sup> aufweisen und daher, wenn sie einem der genannten Öle zugesetzt sind, einen erheblichen Linalylacetatgehalt vortäuschen.

Ihre Ermittlung beruht auf dem Umstand, daß ihre Säuren im Gegensatz zu Essigsäure mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. Man bestimmt deshalb einmal die V.Z. und einmal die Menge der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren. (Vgl. O. Wiegand und K. Rübke, Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 1018; 1910; Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1910, 43.)

Zur Ausführung der Bestimmung wird von 1,5 bis 2 g Öl die S.Z. und E.Z. in üblicher Weise bestimmt und sodann der Inhalt des Verseifungskölbchens nach Zusatz einiger Tropfen  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in etwa 5 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Durch einen in dem mit Steigrohr versehenen Kolben *a* (Fig. 5) entwickelten kräftigen Dampfstrom werden in den Meßkolben *c* 250 ccm innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde in der Weise abdestilliert, daß der Inhalt des an den Destillationsaufsatz angesetzten Verseifungskölbchens *b* mit einer kleinen Flamme auf etwa 10 ccm gehalten wird. Weiterhin werden in gleicher Weise nochmals 100 ccm übergetrieben. Das Destillat wird nach Zu-

1)	Formel	Molekulargewicht	E.Z. für 100 % Ester	1 g täuscht vor von Linalylacetat
Oxalsäurediäthylester . .	$C_6H_{10}O_4$	146	767,1	2,69 g
Bernsteinsäurediäthylester .	$C_8H_{14}O_4$	174	643,7	2,25 „
Citronensäuretriäthylester .	$C_{12}H_{20}O_7$	276	608,7	2,13 „
Phthalsäuredimethylester .	$C_{10}H_{10}O_4$	194	577,3	2,02 „
Phthalsäurediäthylester . .	$C_{12}H_{14}O_4$	222	504,5	1,77 „

satz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge oder der größeren Genauigkeit wegen besser mit  $\frac{1}{10}$ -Lauge bis zur Rotfärbung titriert. Die ersten 250 ccm enthalten praktisch sämtliche flüchtige Säure, da die folgenden 100 ccm stets nur 0,1 bis 0,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge verbrauchen. Aus der zur Neutralisation des Gesamtdestillats erforderlichen Menge Kalilauge wird „die Säurezahl II“ für die angewandte Gewichtsmenge Öl berechnet. Die Differenz zwischen der Verseifungszahl und der auf diese Weise bestimmten Säurezahl II

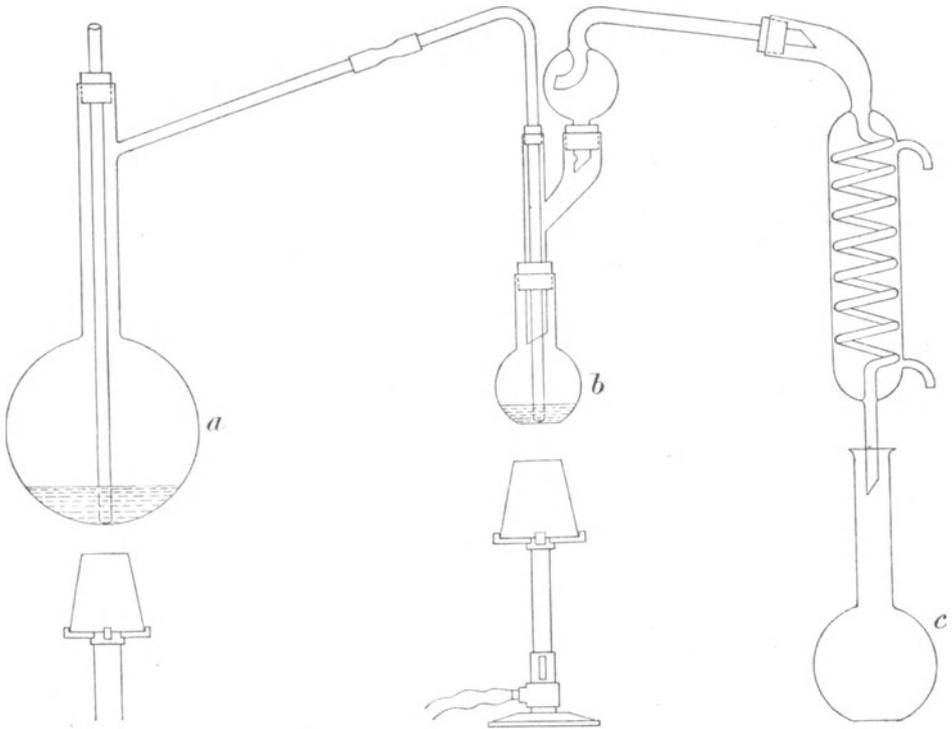


Fig. 5. Wasserdampf-Destillationsapparat zur Bestimmung der Säurezahl II.

beträgt, soweit bis jetzt beobachtet wurde, bei Bergamottöl bis 10 und bei Lavendel- und Petitgrainöl bis 5, so daß Öle mit einer größeren Differenz als verdächtig oder verfälscht bezeichnet werden müssen.

5% Bernsteinsäureester, einem Öl zugesetzt, gibt beispielsweise eine Differenz von 38, 2% Citronensäureester eine solche von 18, 2% Oxalsäureester eine solche von 21.

Da sich bei verharzten Ölen sowohl bei der fraktionierten Verseifung (siehe S. 790) wie bei der Bestimmung von S.Z. II Unregelmäßigkeiten zeigen, so tut man in zweifelhaften Fällen gut, die Bestimmungen an mit Wasserdampf rektifiziertem Öl zu wiederholen.

Bemerkt sei noch, daß sich insbesondere die Verfälschungen mit Phthalsäureester und Glycerinacetat (siehe unten) nicht auf solche

Öle beschränken, bei denen es einen Estergehalt „aufzubessern“ gibt, sondern daß sie auch bei anderen Ölen beobachtet worden sind. Da alle diese künstlichen Ester sehr schwer sind, so verraten sich stärkere Zusätze meist schon durch das zu hohe spez. Gewicht der damit verfälschten Öle.

#### Nachweis von Glycerinacetat.

Er beruht auf der Löslichkeit dieses Esters in Wasser. Schüttelt man ein damit verfälschtes Öl mit Wasser oder stark verdünntem Alkohol, so geht das Glycerinacetat z. T. in Lösung. Seine Menge läßt sich dann durch Verseifung der wässerigen Lösung berechnen.

Man schüttelt (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1910, 43 und April 1911, 151) 10 ccm Öl mit 20 ccm 5proz. Alkohol in einem Scheidetrichter kräftig durch. Nach erfolgter Klärung werden 10 ccm des wässerigen Filtrats nach Neutralisation mit Kalilauge mit 5 ccm  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge 1 Stunde auf dem Wasserbad verseift.

Bei reinem Bergamottöl wurden zur Verseifung dieser 10 ccm 0,08 ccm  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge = 2,2 mg KOH verbraucht.

Nach Zusatz von 1% Glycerintriacetat	wurden	0,58 ccm	=	16,2 mg KOH
„ „ „ $2\frac{1}{2}$ %	„	1,43	„	40,0 „ „
„ „ „ 5%	„	2,79	„	78,0 „ „

verbraucht.

1 g Glycerinmonoacetat	entspricht	1,46 g Linalylacetat
1 „ Glycerindiacetat	„	2,23 g „
1 „ Glycerintriacetat	„	2,70 „ „

Ein Zusatz von 1% Glycerintriacetat erhöht demnach den Kaliverbrauch um etwa 15 mg.

#### Nachweis von Terpinylacetat.

Terpinylacetat, das bisweilen zum Verfälschen von linalylacetathaltigen Ölen benutzt wird, gibt dieselbe V.Z. wie Linalylacetat. Während nun dieses, mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge erhitzt, bereits nach 30 Minuten vollständig verseift wird, ist zur vollständigen Verseifung von Terpinylacetat eine bedeutend längere Zeit nötig. Noch größer werden die Unterschiede, wenn man bei der kurzen Verseifungsdauer in verdünnter Lösung, bei der längeren in konz. Lösung mit großem Überschuß an Alkali arbeitet.

Man (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1911, 115) verfährt folgendermaßen:

In zwei getrennten Versuchen wird das in Verseifungskölbchen genau gewogene Öl (zweckentsprechend je 2 ccm) mit etwa 5 ccm Alkohol und einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung (1 : 100) vermischt und zunächst die S.Z. bestimmt. Der Inhalt des ersten Kölbchens wird dann mit 20 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge 2 Stunden lang gekocht und der des zweiten Kölbchens mit 25 ccm neutralen 96proz. Alkohols verdünnt und mit 10 ccm Lauge 1 Stunde lang verseift. Bei hochprozentigen Ölen nimmt man 30 und 15 ccm Lauge. Nach beendigtem Sieden wird durch Einstellen in kaltes Wasser schnell und gleichmäßig gekühlt und dann sofort titriert.

Bei reinen Bergamott-, Petitgrain- und Lavendelölen beträgt die Differenz der Esterzahlen des zweistündigen und des verdünnten ein-stündigen Versuches nach den bisherigen Erfahrungen bis 4.

Bei einem Gehalt von 20% Terpinylacetat in einem Bergamottöl betrug die Differenz 34, bei 2% Terpinylacetat noch 6,4, so daß auch gering-füßige Verfälschungen auf diese Weise nachgewiesen werden können.

### Konstanten und Eigenschaften einer Anzahl der für Handel und Industrie wichtigeren<sup>1)</sup> ätherischen Öle.

**Angelicawurzelöl.** Destillat der Wurzeln von *Archangelica officinalis* Hoffm.  $d_{15}^{\circ}$  0,853 bis 0,918;  $\alpha_D$  + 16 bis + 41°; löslich in 0,5 bis 6 Vol. 90 proz. Alkohols und mehr, manchmal mit geringer Trübung.

**Anisöl.** Aus den Früchten von *Pimpinella Anisum* L.  $d_{20}^{\circ}$  0,980 bis 0,990;  $\alpha_D$  links, bis  $-1^{\circ} 50'$  (mit Fenchelöl oder Fenchelstearopten versetztes Öl dreht rechts); löslich in  $1\frac{1}{2}$  bis 3 Vol. 90 proz. Alkohols; Erstarrungspunkt (siehe S. 780) + 15 bis + 19°, bei guten Ölen nicht unter 18°. Bei mangelhafter Aufbewahrung sinkt der Erstarrungspunkt bis unter 0°; gleichzeitig wird das Öl durch Bildung von Anisaldehyd schwerer als Wasser. Anisöl besteht zum größten Teil aus Anethol (siehe dieses S. 807). Verfälschungen: Fenchelölstearopten, Fraktionen aus Fenchelöl.

**Bayöl.** Aus den Blättern von *Pimenta acris* Wight.  $d_{15}^{\circ}$  0,965 bis 0,985, bei weniger guten Ölen herab bis zu 0,95;  $\alpha_D$  links, bis  $-3^{\circ}$ ; meist nicht klar löslich in 90 proz. Alkohol; Eugenolgehalt 40 bis 70%; gute Öle enthalten gegen 60% und darüber. Die Bestimmung des Eugenols geschieht auf die unter Phenolbestimmung (S. 785) angegebene Weise. Verfälschungen: Terpentinsel, Petroleum.

**Bergamottöl.** Das aus den Fruchtschalen von *Citrus Bergamia* Risso gepreßte Öl. Farbe grün oder gelbbraun;  $d_{15}^{\circ}$  0,881 bis 0,888;  $\alpha_D$  + 8 bis + 24°; löslich in 1 und mehr Vol. 90 proz. Alkohols. Gehalt an Linalylacetat (siehe S. 781) 34 bis 45%; Differenz zwischen V.Z. und S.Z. II (siehe S. 788) nicht über 10; Verdampfungsrückstand 4,5 bis 6%. Zu seiner Bestimmung wägt man etwa 5 g Öl (auf 1 cg genau) in einem Glasschälchen ab, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz und wägt das vorher tarierte Schälchen nach dem Erkalten mit dem Rückstande. Dieser beträgt mehr als 6%, wenn fettes Öl zugegen ist. Die V.Z. des Abdampfrückstandes liegt bei reinen Ölen zwischen 136 und 200; ein Zusatz von je 1% Triäthylcitrat, das bisweilen zur Erhöhung des Estergehalts dem Öle zugesetzt wird, erhöht die V.Z. des Abdampfrückstandes um 47,7. Verfälschungen: Fettes Öl, Terpentinsel, Citronenölterpene, Glycerinacetat (siehe S. 790), Phthalsäureester (siehe S. 788), Terpinylacetat (siehe S. 790). Rektifiziertes Bergamottöl ist farblos und ist ohne nennenswerten Rückstand flüchtig.

<sup>1)</sup> Da es nicht zugänglich ist, alle ätherischen Öle hier aufzuführen, so muß auf das ausführliche Werk „Die ätherischen Öle“ von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, 2. Aufl. von E. Gildemeister, Miltitz bei Leipzig 1910 bis 1916, verwiesen werden. Dort finden sich auch nähere Angaben über Herkunft, Gewinnung, Zusammensetzung, Handelssorten usw.

**Bittermandelöl.** Aus den vom fetten Öle befreiten bitteren Mandeln von *Prunus Amygdalus* Stokes oder Aprikosenkernen (im Handel oft fälschlich Pfirsichkerne genannt) von *Prunus Armeniaca* L. durch Gärung und darauf folgende Destillation.

Blausäurehaltiges Bittermandelöl.  $d_{15}^{\circ}$  1,045 bis 1,070, bei starkem Blausäuregehalt ist das spez. Gewicht höher;  $\alpha_D$  inaktiv oder fast inaktiv; löslich in 1 bis 2 Vol. 70 proz. Alkohols.

Blausäurefreies Bittermandelöl.  $d_{15}^{\circ}$  1,050 bis 1,055; Siedepunkt 179°. Zur Unterscheidung des blausäurefreien Bittermandelöles von blausäurehaltigem werden 10 bis 15 Tropfen des betreffenden Öles mit 2 bis 3 Tropfen etwa 30 prozentiger oder einer entsprechenden Menge verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Hinzufügen einiger Tropfen oxydhaltiger Ferrosulfatlösung schüttelt man abermals um und säuert mit verdünnter Salzsäure an, worauf sich der Eisenoxyduloxydniederschlag löst und bei Gegenwart von Blausäure die charakteristische blaue Fällung von Berlinerblau eintritt.

Quantitativ läßt sich die Blausäure in ätherischen Ölen am schärfsten gewichtsanalytisch bestimmen: Man wägt etwa 1 g Öl genau ab, löst es in der 10 bis 20fachen Menge Alkohols und fügt 10 g chloridfreier alkoholischer Ammoniaklösung zu. Nach kurzem Stehen setzt man eine wässrige Lösung von 1 g Silbernitrat hinzu und säuert mit Salpetersäure an. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, sammelt man das Cyansilber auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Der so erhaltene Silberniederschlag enthält die gesamte in dem Öl enthaltene Blausäure, während ohne die vorhergehende Behandlung mit Ammoniak, durch die das Phenyloxyacetonitril (Benzaldehydcyanhydrin) erst aufgeschlossen wird, nur ein Teil der Blausäure bestimmt würde.

Die Berechnung geschieht nach der Gleichung:

$$\frac{134}{(\text{AgCN})} : \frac{27}{\text{CNH}} = \text{gefundene Menge AgCN} : x.$$

Weniger genau, aber viel bequemer und für die Praxis vollauf genügend ist die von Vielhaber (Arch. d. Pharmazie 213, 408; 1878) angegebene maßanalytische Bestimmungsmethode: Eine genau gewogene, etwa 1 g betragende Menge Öl wird mit etwa 10 ccm Wasser angeschüttelt und zur Spaltung des vorhandenen Cyanhydrins mit etwas frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd versetzt. Nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 10 proz. Kaliumchromatlösung titriert man langsam mit  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung — unter fortwährendem Schütteln, um das Öl in innige Berührung mit der Mischung zu bringen —, bis die rote Farbe des Silberchromats das Ende der Reaktion anzeigt. Jedes Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung entspricht 0,002702 g Blausäure. Den Prozentgehalt ermittelt man nach der Formel:

$$\text{Proz. HCN} = \frac{0,2702 \cdot b}{s}.$$

Hierbei bedeutet  $b$  die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung und  $s$  die zur Bestimmung verwendete Ölmenge in Grammen.

**Nachweis von Chlor.** Bei der Darstellung des künstlichen Bittermandelöles oder Benzaldehyds aus Benzylchlorid oder Benzylidenchlorid gelangen stets größere oder kleinere Mengen gechlorter Körper in das Endprodukt. Da der künstliche Benzaldehyd vielfach zum Verfälschen des echten Bittermandelöles verwendet wird, so kann man seine Gegenwart durch den Nachweis von Chlor dartun. Ebenso ist auch der synthetisch dargestellte Zimtaldehyd manchmal chlorhaltig, und die Auffindung von Chlor im Zimtöl würde eine Verfälschung mit dem künstlichen Aldehyd beweisen. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß gegenwärtig auch synthetischer chlorfreier Benz- und Zimtaldehyd im Handel sind.

Zum Chlornachweis wird ein  $5 \times 6$  cm großes, fidibusartig zusammengefaltetes Stückchen Filtrierpapier mit dem zu untersuchenden Öl getränkt und der Überschuß an Öl durch kurzes Schwenken mit der Hand abgeschleudert. Das so präparierte Papier wird in eine kleine Porzellanschale, die in einer größeren von etwa 20 cm Durchmesser steht, gebracht und angezündet. Dann wird schnell ein bereitgehaltenes, etwa 2 l fassendes, innen mit destilliertem Wasser befeuchtetes Becherglas darübergestürzt. Die Verbrennungsgase schlagen sich an den feuchten Wänden des Becherglases nieder und werden mit 10 ccm destillierten Wassers auf ein Filter gespült. Das Filtrat darf nach Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung, noch viel weniger aber einen Niederschlag von Chlorsilber geben. Echtes, d. h. auf natürlichem Wege aus Mandeln oder Pfirsichkernen destilliertes Öl gibt niemals eine Chlorreaktion.

Diese Prüfungsmethode hat sich als untrüglich erwiesen. Der Sicherheit wegen mache man bei jeder Begutachtung die Gegenprobe mit reinem Destillat, da Täuschungen vorkommen können, wenn das Wasser und die Gefäße nicht vollständig frei von Salzsäureverbindungen sind.

Bei blausäurehaltigen Ölen kann manchmal eine Trübung durch Silbernitrat hervorgerufen werden, die nicht aus  $\text{AgCl}$  besteht. Zum Unterschied von der Chlorsilbertrübung verschwindet die durch  $\text{AgCN}$  verursachte, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig bis nahe zum Sieden erhitzt. Über die quantitative Chlorbestimmung siehe S. 807.

**Nachweis von Nitrobenzol (Mirbanöl).** Man nimmt etwa 1 ccm Öl, löst es in der 20fachen Menge Alkohol, verdünnt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, setzt etwas Zink und verdünnte Schwefelsäure hinzu und überläßt das Gemisch einige Stunden sich selbst. Dann filtriert man, befreit die Lösung durch Eindampfen vom Alkohol und kocht sie kurze Zeit mit 1 Tropfen Kaliumbichromatlösung. Etwa vorhandenes Nitrobenzol wird zu Anilin reduziert, das sich durch violette Färbung der Flüssigkeit zu erkennen gibt.

Mit Nitrobenzol verfälschtes Bittermandelöl reagiert nicht vollständig mit Natriumbisulfatlösung.

**Cajeputöl.** Aus den Blättern verschiedener *Melaleuca*-Arten. In der Regel durch Kupfer grün gefärbt, im rektifizierten Zustande farblos oder gelblich;  $d_{15^\circ}$  0,919 bis 0,930;  $\alpha_D$  schwach links bis  $-3^\circ 40'$ ; löslich in 1 Vol. und mehr 80 proz. Alkohols. Verfälschungen: Cocosfett, Eucalyptusöl, Petroleum, Benzin.

**Calmusöl.** Aus den Wurzeln von *Acorus Calamus* L. Etwas dickflüssiges, gelbes bis gelbbraunes Öl;  $d_{15^\circ}$  0,959 bis 0,970;  $\alpha_D + 9$  bis  $+ 31^\circ$ ; mit 90 proz. Alkohol nahezu in jedem Verhältnis mischbar. Verfälschungen: Glycerinacetat (siehe S. 790), Campheröl, Terpeneol, Salicylsäureester.

**Campheröl.** Normales Campheröl, wie es bei der Destillation des Holzes von *Cinnamomum Camphora* Nees et Ebermayer gewonnen wird, ist eine halbflüssige, von ausgeschiedenem Campher durchsetzte Masse, die durch Ausfrieren und nochmalige Destillation von der Hauptmenge des Camphers befreit wird. Von Japan aus kommen hauptsächlich drei Sorten Campheröl in den Handel: 1. Campher-Rohöl, gelbe bis braune Flüssigkeit,  $d_{15^\circ}$  0,950 bis 0,995; 2. Campher-Weißöl,  $d_{15^\circ}$  0,87 bis 0,91; 3. Campher - Rotöl, auch Schwarzes Campheröl genannt,  $d_{15^\circ}$  1,0 bis 1,035. Diese Öle werden in Europa und Nordamerika zur Gewinnung von Safrol und anderen Bestandteilen verarbeitet. Hierbei fallen verschiedene Fraktionen ab, die in den Gewerben vielfach Verwendung finden. Im allgemeinen unterscheidet man: a) Leichtes Campheröl,  $d_{15^\circ}$  ungefähr 0,86 bis 0,90; Siedetemperatur etwa 175 bis 200°; Entflammungspunkt 45 bis 60°; b) Schweres Campheröl,  $d_{15^\circ}$  um 0,95; Siedetemperatur etwa 270 bis 300°; c) Blaues Campheröl,  $d_{15^\circ}$  etwa 0,95 bis 0,96; Siedetemperatur um 300°.

**Canangaöl.** Aus den Blüten von *Cananga odorata* Hook. f. et Thomson;  $d_{15^\circ}$  0,906 bis 0,950;  $\alpha_D - 17^\circ$  bis  $-55^\circ$ ; in wenig 95 proz. Alkohol klar, bei Zusatz von mehr als 1 bis 2 Vol. gewöhnlich trübe löslich. Verfälschung: Cocosfett, fettes Öl, Terpentinöl, Alkohol, Petroleum.

**Cassiaöl.** Chinesisches Zimtöl. Aus den Blättern des chinesischen Zimtstrauches, *Cinnamomum Cassia* Bl.  $d_{15^\circ}$  1,055 bis 1,070; inaktiv oder schwach links- oder rechtsdrehend; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 proz. Alkohols und mehr, meist mit Opalescenz. S.Z. 6 bis 15, selten bis 20. Zimtaldehydgehalt (siehe S. 784) 75 bis 90%. Zusatz von Kolophonium, der früher häufig beobachtet wurde, kann man folgendermaßen nachweisen: Man fügt zu einer Lösung von 1 Vol. Cassiaöl in 3 Vol. 70 proz. Alkohols tropfenweise bis zu  $\frac{1}{2}$  Vol. einer bei Zimmertemperatur gesättigten, frisch bereiteten Lösung von Bleiacetat in 70 proz. Alkohol. Ein hierbei entstehender Niederschlag ist auf zugesetztes Kolophonium zurückzuführen.

**Ceylon-Cardamomenöl.** Das Öl des Handels ist das Destillat der officinellen Ceylon-Malabar-Cardamomen von *Elettaria Cardamomum* Maton (var.  $\alpha$  minor.).  $d_{15^\circ}$  0,923 bis 0,944;  $\alpha_D + 24$  bis  $+ 41^\circ$ ; löslich in 2 bis 5 Vol. 70 proz. Alkohols; S.Z. bis 4; E.Z. 94 bis 150.

**Cedernholzöl.** Aus dem Holz der virginischen Ceder, *Juniperus virginiana* L. Etwas dickflüssig, selten mit Krystallen von Cederncampher durchsetzt;  $d_{15}^{\circ}$  0,940 bis 0,961;  $\alpha_D$   $-25$  bis  $-47^{\circ}$ ; löslich in 6 Vol. 95proz. Alkohols.

**Citronellöl.** Aus dem Kraut von *Cymbopogon Nardus* Stapf. Man unterscheidet das geringere Ceylon- und das wertvollere Javaöl.

Ceylon - Citronellöl.  $d_{15}^{\circ}$  0,898 bis 0,920;  $\alpha_D$  links, bis  $-22^{\circ}$ . Es soll sich in 1 bis 2 Vol. 80proz. Alkohols klar lösen und auch bei Zusatz von 10 Vol. des Lösungsmittels eine höchstens opalisierende Lösung geben, die beim Stehen keine Öltröpfchen abscheiden darf (Schimmels Test). Ein gutes Öl entspricht auch nach Zusatz von 5% russischen Petroleums diesen Löslichkeitsanforderungen (Verschärfter Schimmels Test). Durch Acetylieren ermittelter, scheinbarer Gehalt an Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  (Geraniol + Citronellal) mindestens 54% (die Bestimmung siehe S. 783).

Java - Citronellöl.  $d_{15}^{\circ}$  0,885 bis 0,901;  $\alpha_D$  links, bis  $-5^{\circ}$ ; löslich in 1 Vol. 80proz. Alkohols. Gehalt an Alkoholen  $C_{10}H_{18}O$  meist über 80%.

**Citronenöl.** Aus den Fruchtschalen von *Citrus Limonum* Risso durch Pressen dargestelltes Öl.  $d_{15}^{\circ}$  0,856 bis 0,861,  $\alpha_D$   $+56$  bis  $+65^{\circ}$  bei  $20^{\circ}C$ ; trübe in 90proz., klar in absolutem Alkohol löslich. Verdampfungsrückstand (die Bestimmung ist unter Bergamottöl beschrieben) 2,1 bis 5%. Von den zahlreichen zur Bestimmung des Citralgehaltes veröffentlichten Methoden hat sich die Klebersche (Bericht von Schimmel & Co., April 1912, 65) am besten bewährt.

Nach ihr werden etwa 2 g Öl mit 10 ccm einer frisch bereiteten 2proz. alkoholischen Phenylhydrazinlösung gemischt und 1 Stunde lang in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche von etwa 50 ccm Inhalt der Ruhe überlassen. Sodann werden 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit durch gelindes Umschwenken gemischt. Nach Zusatz von 10 ccm Benzol wird kräftig durchgeschüttelt, die Mischung in einen Scheidetrichter gegossen und die nach kurzer Zeit der Ruhe sich gut abscheidende, 30 ccm betragende, saure Schicht durch ein kleines Filter filtriert.

20 ccm dieses Filtrates werden nach Zusatz von 10 Tropfen Äthylorangelösung (1 : 2000) mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge bis zur deutlichen Gelbfärbung titriert und hieraus die für 30 ccm Filtrat erforderlichen Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge berechnet. Zur Ermittlung des Wertes der Phenylhydrazinlösung wird in gleicher Weise ein blinder Versuch ohne Öl ausgeführt. Ergibt sich für 30 ccm Filtrat im ersteren Falle ein Verbrauch von  $a$  und im letzteren von  $b$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge, so ist die in der angewandten Ölmenge ( $s$  Gramm) enthaltene Menge Citral äquivalent  $(a - b)$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge. Da nun 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge 0,0152 g Citral entspricht, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öls an Citral aus folgender Formel:

$$\frac{(a - b) \cdot 1,52}{s}$$

**Copaivabalsamöl.** Aus den Balsamen verschiedener *Copaifera*-Arten, meist die Öle aus Maracaibo- oder Para-Balsam.  $d_{15}^{\circ}$  0,886 bis 0,910;  $\alpha_D$   $-2^{\circ} 30'$  bis  $-33^{\circ}$ ; löslich in 5 bis 10 Vol. 95 proz. Alkohols.

**Corianderöl.** Aus den Früchten von *Coriandrum sativum* L.  $d_{15}^{\circ}$  0,870 bis 0,885;  $\alpha_D$   $+8$  bis  $+13^{\circ}$ ; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Cypressenöl.** Aus den Blättern und Zweigen von *Cupressus sempervirens* L. Deutsche Öle:  $d_{15}^{\circ}$  0,88 bis 0,98;  $\alpha_D$   $+4$  bis  $+18^{\circ}$ ; löslich in 2 bis 7 Vol. 90 proz. Alkohols. Französische Öle: 0,868 bis 0,884;  $\alpha_D$   $+12$  bis  $+31^{\circ}$ ; löslich in 4 bis 7 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Dillöl.** Aus den Früchten von *Anethum graveolens* L.  $d_{15}^{\circ}$  0,895 bis 0,915;  $\alpha_D$   $+70$  bis  $+82^{\circ}$ ; löslich in 4 bis 9 und 80 proz. Alkohols. Carvongehalt (mit Natriumsulfit bestimmt, siehe S. 785) 40 bis 60%.

**Esdragonöl.** Aus dem Kraut von *Artemisia Dracunculus* L.  $d_{15}^{\circ}$  0,900 bis 0,945;  $\alpha_D$   $+2$  bis  $+9^{\circ}$ ; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Eucalyptusöle.** Von den etwa 150 bekannten Eucalyptusölen kommen für den Handel hauptsächlich zwei in Frage, nämlich das Globulusöl (oder auch Öle anderer botanischer Herkunft, die gleiche Eigenschaften aufweisen, wie das von *Eucalyptus Globulus*) und das sog. australische oder Amygdalinaöl, unter welchem Begriff Öle aller möglichen Abstammung (besonders das von *E. amygdalina* Labill.) mit niedrigem Cineolgehalt und hohem Gehalt an Terpenen (besonders Phellandren) verstanden werden.

**Eucalyptus - Globulusöl.** Aus den Blättern von *Eucalyptus Globulus* Labill.  $d_{15}^{\circ}$  0,910 bis 0,930;  $\alpha_D$  rechts bis  $+15^{\circ}$ ; löslich in 2 bis 4 Vol. 70 proz. Alkohols. Rohöle sind bisweilen etwas schwerer löslich. Auf Verfälschung mit dem minderwertigen (linksdrehenden), fast ganz aus Phellandren,  $C_{10}H_{16}$ , bestehenden Öl von *Eucalyptus amygdalina* Labill. prüft man, indem man in einem Reagensglase das mit dem doppelten Vol. Petroläther verdünnte Öl mit einer konz. wässrigen Auflösung von Natriumnitrit versetzt. Fügt man nun Essigsäure in kleinen Portionen hinzu, so bilden sich bei Gegenwart von Phellandren flockige Ausscheidungen von Phellandrennitrit.

Um das Cineol, den wichtigsten Bestandteil des Eucalyptusöles, quantitativ zu bestimmen (Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1907, 31; April 1908, 44; Chem.-Ztg. 32, 109; 1908), werden 100 ccm Öl in dem auf S. 781 beschriebenen Fraktionierkolben von Ladenburg in der Weise destilliert, daß in der Sekunde etwa 1 Tropfen übergeht. In der zwischen  $170$  und  $190^{\circ}$  siedenden Fraktion bestimmt man, nachdem man sie mit dem gleichen Volumen Terpentinöl verdünnt hat, den Cineolgehalt auf folgende Weise: 10 ccm des Gemisches aus Fraktion und Terpentinöl werden in einem 100 ccm fassenden Cassiakölbchen (S. 785) mit soviel 50 proz. Resorcinlösung versetzt, daß das Kölbchen zu etwa  $\frac{4}{5}$  gefüllt ist. Die Mischung wird 5 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt, worauf die nicht in Reaktion getretenen Ölteile durch Nachfüllen mit Resorcinlösung in den Kolbenhals gebracht werden.

Man liest ihr Volumen ab, sobald sich die Flüssigkeit völlig oder nahezu völlig geklärt hat, was meist erst nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall ist. Etwa noch an den Gefäßwandungen haftende Öltropfen bringt man durch häufiges Drehen und Beklopfen des Kölbchens an die Oberfläche, verrechnet den abgelesenen Cineolgehalt auf das ursprüngliche Öl und erfährt so den Gehalt in Volumprozenten.

Wenn die Menge des zu untersuchenden Öls beschränkt ist, kann man auch die feste Cineol-Resorcinverbindung abscheiden und dann zersetzen.

10 ccm Öl werden mit 20 ccm 50 proz. Resorcinlösung vermischt und die — evtl. nach Zusatz von etwas festem Cineolresorcin — entstandene Krystallmasse zu einem gleichförmigen Brei verrührt. Sodann wird scharf abgesaugt und zur Entfernung der letzten Ölsuren zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Der Preßkuchen wird in einem Becherglase unter vorsichtigem Erwärmen mit Alkalilauge zersetzt und die Flüssigkeit schließlich quantitativ in ein Cassiakölbchen gebracht, wobei man sich eines Trichterchens mit langem, bis zum Boden des Kölbchens reichenden Rohr bedient. Nach dem Auffüllen wird das Volumen des abgeschiedenen Cineols abgelesen und durch Multiplikation mit 10 der Gehalt in Volumprozenten festgestellt.

Bei guten Globulusölen beträgt der Cineolgehalt 55 bis 80%.

Australisches Eucalyptusöl (sog. Amygdalinaöl).  $d_{15}^{\circ}$  0,86 bis 0,91,  $\alpha_D$  links, bis  $-75^{\circ}$ ; löslich in mehreren Vol. 90 proz. Alkohols.

**Fenchelöl.** Aus den Früchten von *Foeniculum vulgare* Gaertn.  $d_{15}^{\circ}$  0,965 bis 0,977;  $\alpha_D$  + 11 bis + 18°, selten höher; löslich in 5 bis 8 Vol. 80 proz. (evtl. mit Trübung) und in 1 Vol. 90 proz. Alkohols. Erstarrungspunkt (siehe S. 780) guter Öle nicht unterhalb + 5°.

**Fichtennadelöle.** Mit diesem nicht ganz zutreffenden Sammelnamen bezeichnet man die Destillate aus den Blättern und Zapfen verschiedener Coniferen und unterscheidet Edeltannennadel- und -zapfenöl, Kiefernadelöl, Latschenkiefernöl und Sibirisches Fichtennadelöl. Verfälscht werden alle diese Öle mit Terpentinöl, das in diesem Falle chemisch nicht nachweisbar ist, weil die Fichtennadelöle sämtlich von Natur aus Pinen, den Hauptbestandteil des Terpentinöls, enthalten.

Edeltannennadelöl. Aus den Nadeln und Zweigspitzen von *Abies alba* Mill.  $d_{15}^{\circ}$  0,867 bis 0,886;  $\alpha_D$   $-34$  bis  $-60^{\circ}$ ; S.Z. bis 2; Bornylacetatgehalt 4,5 bis 11%; löslich in 4 bis 7 Vol. 90 proz. Alkohols.

Edeltannenzapfenöl (Templinöl) aus den einjährigen Fruchtzapfen der Edeltanne.  $d_{15}^{\circ}$  0,851 bis 0,870;  $\alpha_D$   $-60$  bis  $-84^{\circ}$ . Bornylacetatgehalt bis 6%; löslich in 5 bis 8 Vol. 90 proz. Alkohols.

Fichtennadelöl, sibirisches. Aus den Zweigen von *Abies sibirica* Ledeb., der sibirischen Edeltanne.  $d_{15}^{\circ}$  0,905 bis 0,925;  $\alpha_D$   $-37$  bis  $-43^{\circ}$ ; Gehalt an Bornylacetat 29 bis 40%; löslich in 0,5 bis 1 Vol. 90 proz. Alkohols.

Kiefernadelöl. Aus den Zweigen von *Pinus silvestris* L.  $d_{15}^{\circ}$  0,865 bis 0,886;  $\alpha_D$  + 3 bis + 10°. Öle österreichischer Herkunft bisweilen schwach linksdrehend (bis  $-1^{\circ} 55'$ ). Gehalt an Bornylacetat 1 bis 3,5%; löslich in 7 bis 10 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Latschenkiefernöl.** Aus den Zweigen von *Pinus montana* Mill.  $d_{15}^{\circ}$  0,858 bis 0,875;  $\alpha_D$   $-4^{\circ} 30'$  bis  $-15^{\circ} 20'$ ; Gehalt an Bornylacetat 3 bis 8%; löslich in 4,5 bis 8 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Geraniumöl.** Aus den Blättern verschiedener Pelargoniumarten. (Palmarosaöl wird fälschlich auch als türkisches oder indisches Geraniumöl bezeichnet.) Man unterscheidet im Handel afrikanisches, französisches, spanisches und Réunion-Geraniumöl.  $d_{15}^{\circ}$  0,880 bis 0,907;  $\alpha_D$   $-6$  bis  $-16^{\circ}$ ; S.Z. 1,5 bis 12; E.Z. 34 bis 99; E.Z. nach Acetylierung 203 bis 234 = 66 bis 78% Gesamtgeraniol; löslich in 3 Vol. 70 proz. Alkohols, evtl. unter Paraffinabscheidung.

**Gurjunbalsamöl** (fälschlich auch Ostindisches Copaivabalsamöl genannt). Destilliert aus dem Balsam (Wood oil) verschiedener *Dipterocarpus*-Arten. Gelbe, dickliche Flüssigkeit.  $d_{15}^{\circ}$  0,918 bis 0,930;  $\alpha_D$   $-35$  bis  $-130^{\circ}$ ; löslich in 7 bis 10 Vol. 95 proz. Alkohols. Wird als Verfälschungsmittel für andere ätherische Öle benutzt.

**Irisöl.** Aus dem Rhizom mehrerer Iris-Arten. Es kommt in den Handel als konkretes Öl, das seinen vollen Gehalt an (geruchlich wertloser) Myristinsäure besitzt und als flüssiges Öl, das praktisch frei davon ist.

**Konkretes Irisöl.** Gelbe oder gelblichweiße, bei 40 bis 50° schmelzende, schwach rechtsdrehende Masse; S.Z. 204 bis 236, die einem Gehalt von 83 bis 96% Myristinsäure entspricht.

**Flüssiges Irisöl.**  $d_{15}^{\circ}$  0,93 bis 0,94;  $\alpha_D$   $+14$  bis  $+30^{\circ}$ ; S.Z. 1 bis 8; E.Z. 20 bis 40; löslich in 1 bis 1,5 80 proz. Alkohols. Verfälschung mit Cedernholz-, Copaiva- und Gurjunbalsamöl sowie mit Ricinusöl.

**Kamillenöl, deutsches.** Aus den Blüten von *Matricaria Chamomilla* L. Ziemlich dickflüssiges, dunkelblaues Öl.  $d_{15}^{\circ}$  0,922 bis 0,956; S.Z. 9 bis 50; E.Z. 3 bis 33; selbst in 95 proz. Alkohol nur unter starker Abscheidung von Paraffin löslich.

**Kamillenöl, römisches.** Aus den Blüten von *Anthemis nobilis* L. Hellblaues, mit der Zeit grün bis braun werdendes, dünnflüssiges Öl.  $d_{15}^{\circ}$  0,905 bis 0,918;  $\alpha_D$  (wegen der Farbe nur selten bestimmbar)  $-2^{\circ} 30'$  bis  $+3^{\circ}$ ; S.Z. 1,5 bis 14; E.Z. 214 bis 317; löslich in 1 bis 2 Vol. 80 proz. Alkohols, evtl. unter Paraffinabscheidung.

**Kümmelöl.** Aus den Früchten von *Carum Carvi* L.  $d_{15}^{\circ}$  0,907 bis 0,918;  $\alpha_D$   $+70$  bis  $80^{\circ}$ ; löslich in 2 bis 10 Vol. 80 proz. oder 1 Vol. 90 proz. Alkohols. Carvongehalt (bestimmt nach der auf S. 785 beschriebenen Sulfitmethode) 50 bis 60%.

Carvon oder Carvol siehe S. 813.

**Lavendelöl.** Aus den Blüten von *Lavandula vera* DC.  $d_{15}^{\circ}$  0,882 bis 0,896;  $\alpha_D$   $-3$  bis  $-9^{\circ}$ ; meist löslich in 3 Vol. 70 proz. Alkohols; Gehalt an Linalylacetat 30 bis 55% und mehr (Bestimmung siehe S. 782). Lavendelöl, das früher nicht selten mit Terpentin-, Cedernholz- und Spiköl verschnitten wurde, wird jetzt, da diese Zusätze durch Verminderung des Estergehalts leicht nachgewiesen werden können, häufiger mit solchen Mitteln verfälscht, die einen hohen Gehalt an Linalylacetat vortäuschen. Als solche sind gefunden worden: die Äthylester der Bernstein-, Oxal-, Wein- und Citronensäure, Terpinyl- und Glycerinacetat sowie Phthalsäureester. Ihr Nachweis erfolgt in der auf S. 788—791 beschriebenen Weise.

**Lemongrasöl.** Das ostindische ist das gewöhnliche Öl des Handels; es wird aus dem Kraute von *Cymbopogon flexuosus* Stapf. gewonnen.  $d_{15}^{\circ}$  0,899 bis 0,905;  $\alpha_D$  rechts oder links  $+1^{\circ} 25'$  bis  $-5^{\circ}$ ; löslich in 2 bis 3 Vol. 70proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz zuweilen leichte Trübung. Citralgehalt, bestimmt nach der Bisulfitmethode (S. 784), 70 bis 85%, nach der Sulfitmethode (S. 785) 65 bis 80%. Bei Gutachten ist anzugeben, nach welcher Methode das Citral bestimmt wurde.

Das sog. westindische Lemongrasöl, das Destillat von *Cymbopogon citratus* Stapf, hat eine schlechtere Löslichkeit und gibt oft selbst mit starkem (90proz. und darüber) Alkohol nur im Anfang klare Lösungen.  $d_{15}^{\circ}$  0,870 bis 0,912; Citralgehalt (Bisulfitmethode) 53 bis 83%. Bei beiden Sorten geht der Citralgehalt bei längerem Lagern stark zurück. Verfälschungen sind mit Cocosfett, Petroleum und Citronellöl festgestellt worden.

**Linaloeöl Cayenne** (Azélieöl, Essence de Bois de Rose femelle). Aus dem Holze eines zur Familie der Lauraceae gehörenden Baumes.  $d_{15}^{\circ}$  0,870 bis 0,880;  $\alpha_D$   $-10$  bis  $-19^{\circ}$ ; S.Z. bis 1,3; E.Z. bis 6,3; löslich in 2 Vol. 70proz. Alkohols. Gehalt an Alkoholen  $C_{10}H_{18}O$ , bestimmt nach 7stündigem Acetylieren in Xylollösung,  $1 = 5$  (siehe S. 784) 90 bis 97%.

**Linaloeöl, mexikanisches.** Aus dem Holze verschiedener Arten der Gattung *Bursera*.  $d_{15}^{\circ}$  0,875 bis 0,891;  $\alpha_D$   $-3$  bis  $-14^{\circ}$ , seltener rechtsdrehend, bis  $+8^{\circ}$ ; V.Z. 1 bis 30, selten höher; löslich in 2 Vol. 70proz. Alkohols.

**Muskatnußöl.** Destillat der Muskatnüsse von *Myristica fragrans* Houtt.  $d_{15}^{\circ}$  0,865 bis 0,925;  $\alpha_D$   $+7$  bis  $+30^{\circ}$ ; löslich in 1 bis 3 Vol. 90proz. Alkohols.

**Nelkenöl.** Aus den getrockneten Blütenknospen des Nelkenbaumes, *Eugenia caryophyllata* Thunb.  $d_{15}^{\circ}$  1,044 bis 1,070;  $\alpha_D$  links, bis  $-1^{\circ} 35'$ ; löslich in 1 bis 2 Vol. 70proz. Alkohols. Eugenolgehalt 78 bis 90 und mehr Prozent; er soll bei einem guten Öl nicht unter 80% betragen.

Nelkenstielöl wird aus den Nelkenstielen destilliert.  $d_{15}^{\circ}$  1,040 bis 1,067; Drehung und Löslichkeit wie bei Nelkenöl. Eugenolgehalt 85 bis 95%.

Die Bestimmung des Eugenols geschieht am einfachsten mit 3proz. Natronlauge im Cassiakölbchen, wobei dieses wenigstens 10 Minuten lang unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad zu erwärmen ist, um auch das im Öl enthaltene Aceteugenol mitzubestimmen. Die Methode genügt für die Praxis; will man aber die Bestimmung exakter ausführen, so wendet man das verbesserte Thomssche Verfahren (Arch. d. Pharmazie 241, 592; 1903) an:

5 g Nelkenöl werden mit 20 g Natronlauge (15proz.) übergossen und auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde lang erwärmt. Auf der Flüssigkeit scheidet sich alsbald die Sesquiterpenschicht ab. Der Inhalt des Becherglases wird noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflußrohr gegeben und die sich gut und bald absetzende warme Eugenol-Natronlösung in das Becherglas zurückgegeben. Das im Scheide-

trichter zurückbleibende Sesquiterpen wäscht man zweimal mit je 5 ccm Natronlauge (15 Proz.) und vereinigt diese mit der Eugenol-Natronlösung.

Hierauf gibt man zu letzterer 6 g Benzoylchlorid und schüttelt um, wobei sich unter starker Erwärmung die Bildung des Benzoyleugenols sogleich vollzieht. Die letzten Anteile unangegriffenen Benzoylchlorids zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtriert man die über dem erstarrten Ester befindliche Flüssigkeit ab, spült mit 50 ccm Wasser die etwa auf das Filter gelangten Kryställchen in das Becherglas zurück und erwärmt, bis der Krystallkuchen wieder ölförmig geworden ist. Man läßt nach sanftem Umschütteln abermals erkalten, filtriert die überstehende klare Flüssigkeit ab und wäscht in gleicher Weise noch zweimal mit je 50 ccm Wasser den wieder geschmolzenen Kuchen aus. Das noch feuchte Benzoyleugenol wird sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprozent übergossen und auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist; das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases wird so lange fortgesetzt, bis das Benzoyleugenol in feinkrystallinischer Form auskrystallisiert ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und läßt das Filtrat in einen graduierten Zylinder laufen. Es können bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man verdrängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit soviel Alkohol von 90 Gewichtsprozent, daß das Filtrat im ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° ausgetrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90 Proz. Alkohols werden bei 17° 0,55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muß.

Bezeichnet  $a$  die gefundene Menge Benzoesäureester,  $b$  die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g), und filtriert man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöles an Eugenol nach der Formel:

$$\frac{4100 \cdot (a + 0,55)}{67 \cdot b}.$$

Diese Formel leitet sich ab aus den beiden Gleichungen:

$$\overset{\text{(Benzoyl-}}{\text{eugenol)}} : \overset{\text{(Eugenol)}}{268} = (a + 0,55) : \text{Gefundene Menge Eugenol}$$

$$\text{Eugenol} = \frac{164 \cdot (a + 0,55)}{268}$$

$$\text{Daher } b : \frac{164 \cdot (a + 0,55)}{268} = 100 : x$$

$$x = \frac{164 \cdot (a + 0,55) \cdot 100}{268 \cdot b} = \frac{4100 \cdot (a + 0,55)}{67 \cdot b}.$$

**Orangenblütenöl.** Neroliöl. Destillat der Blüten der bitteren Orange, *Citrus Bigaradia* Risso.  $d_{15^{\circ}}$  0,870 bis 0,881;  $\alpha_D$   $+1^{\circ} 30'$  bis  $+9^{\circ}$ ; löslich in 1 bis 2 Vol. 80 proz. Alkohols, beim weiteren Zusatz des Lösungsmittels tritt meist Trübung infolge von Paraffinabscheidung ein; S.Z. bis 2; E.Z. 19 bis 69.

**Origanumöl** siehe Spanisch-Hopfenöl.

**Palmarosaöl.** (Fälschlich auch indisches oder türkisches Geraniumöl genannt.) Aus dem Kraute von *Cymbopogon Martini* Stapf.  $d_{15^{\circ}}$  0,887 bis 0,900;  $\alpha_D$  schwach rechts- oder linksdrehend,  $+6^{\circ}$  bis  $-3^{\circ}$ ; löslich in 1,5 bis 3 Vol. 70 proz. Alkohols; S.Z. 0,5 bis 3; E.Z. 12 bis 48; E.Z. nach dem Acetylieren 226 bis 274, entsprechend 75 bis 95% Gesamtgeraniol. Verfälschungen: Petroleum, Cocosfett, Gurjunbalsam- und Terpentinöl.

**Patchouliöl.** Aus den Blättern von *Pogostemon Patchouli* Pellet. Die besseren, in Europa destillierten Öle haben folgende Eigenschaften:  $d_{15^{\circ}}$  0,966 bis 0,995;  $\alpha_D$   $-50$  bis  $-71^{\circ}$ ; meist löslich in etwa 1 Vol. 90 proz. Alkohols. Importierte Öle zeigen oft ein abweichendes Verhalten:  $d_{15^{\circ}}$  0,960 bis 0,980;  $\alpha_D$   $-47$  bis  $-61^{\circ}$ ; meist erst in 5 bis 8 Vol. 90 proz. Alkohols löslich.

**Petitgrainöl.** Aus den Blättern und Zweigen der bitteren Pomeranze, *Citrus Bigaradia* Risso.  $d_{15^{\circ}}$  0,886 bis 0,900;  $\alpha_D$   $+5$  bis  $-2^{\circ} 45'$ . S.Z. bis 2; E.Z. 106 bis 163 = 37 bis 57% Linalylacetat; löslich in 1,5 Vol. 80 proz. Alkohols, die verdünnte Lösung opalisiert bisweilen. Verfälschungen: Pomeranzen-, Citronen-, Terpentinöl, Weinsäureäthylester, Terpinylacetat.

**Pfefferminzöl.** Aus dem Kraute einer Anzahl von *Mentha*-Arten und Varietäten, die früher als *Mentha piperita* L. bezeichnet wurden. Man unterscheidet verschiedene Handelssorten. Die Hauptmenge des Öls liefert Japan, dann folgen Amerika und England; von geringerer Bedeutung sind das französische und das italienische Destillat. Für den Handel ist in neuerer Zeit das japanische Pfefferminzöl von allergrößter Wichtigkeit geworden. Im rohen Zustand hat es zwar einen eigentümlichen, etwas tranigen Geruch, durch entsprechende Reinigung lassen sich aber daraus Öle von vorzüglicher Beschaffenheit herstellen, u. a. auch die sog. Arzneibuchware. Auch die Verarbeitung japanischen Pfefferminzöls in Verbindung mit amerikanischem Öl liefert, wenn wirklich fachmännisch ausgeführt, eine Qualität, die den in früheren Jahren — ob mit Recht oder Unrecht, sei dahingestellt — besonders geschätzten englischen Marken vollkommen ebenbürtig ist.

Japanisches Pfefferminzöl. Normales Öl ist eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste, mit Krystallen von Menthol durchsetzte Masse. Im Handel finden sich meist Öle, denen ein Teil des Menthols entzogen ist, und die in bezug auf Dichte, Drehungsvermögen und Mentholgehalt variieren. Die Unterscheidung der einzelnen Pfefferminzölsorten durch die physikalische und chemische Untersuchung ist sehr schwer, wird aber unmöglich, wenn Gemische verschiedener Öle vorliegen.

Amerikanisches Pfefferminzöl.  $d_{15^{\circ}}$  0,900 bis 0,915;  $\alpha_D$   $-18$  bis  $-34^{\circ}$ . Einige Öle lösen sich erst in  $1/2$  und mehr Vol. 90 proz.,

andere schon in 3 bis 5 Vol. 70 proz. Alkohols. Estermenthol 5 bis 9% = E.Z. 18 bis 33, Gesamtmenthol 48 bis 63% = E.Z. nach dem Acetylieren 153 bis 194.

Englisches oder Mitcham - Pfefferminzöl.  $d_{15^\circ}$  0,901 bis 0,912;  $\alpha_D$   $-21$  bis  $-33^\circ$ ; löslich in 3 bis 5 Vol. 70 proz. Alkohols; S.Z. bis 1,6; Gehalt an Estermenthol (d. h. Gehalt an vorhandenem veresterten Menthol, berechnet als Menthylacetat,  $C_{10}H_{19}OCH_3CO$ ) 3 bis 21% = E.Z. 11 bis 76; Gesamtmenthol (freies + verestertes Menthol) 48 bis 68% = E.Z. nach dem Acetylieren 153 bis 207.

Pfefferminzöl des Deutschen Arzneibuchs. Das Deutsche Arzneibuch V stellt an Pfefferminzöl folgende Anforderungen:  $d_{15^\circ}$  0,900 bis 0,910;  $\alpha_D$   $-25$  bis  $-30^\circ$ ; klar löslich in 5 Teilen verdünntem Weingeist (68 bis 69 Vol.-Proz.).

**Pomeranzenöl, bitter.** Aus den Fruchtschalen der bitteren Pomeranze, *Citrus Bigaradia* Risso, gepreßtes Öl.  $d_{15^\circ}$  0,852 bis 0,857;  $\alpha_D$   $+89$  bis  $+94^\circ$  bei  $20^\circ C$ . Nicht klar löslich in 90 proz. Alkohol. Abdampfrückstand (siehe unter Bergamottöl) 3 bis 5%.

**Pomeranzenöl, süß.** Aus den Fruchtschalen der süßen Pomeranze oder Apfelsine, *Citrus Aurantium* Risso, gepreßtes Öl.  $d_{15^\circ}$  0,848 bis 0,853;  $\alpha_D$   $+95^\circ 30'$  bis  $+98^\circ$  bei  $20^\circ C$ . Nicht klar löslich in 90 proz. Alkohol. Abdampfrückstand 1,5 bis 4,2%.

**Rosenöl.** Aus den Blüten von *Rosa damascena* Miller.  $d_{30^\circ}$  0,849 bis 0,862;  $\alpha_D$   $-1^\circ$  bis  $-4^\circ$ . Wegen seines Paraffingehaltes gibt das Öl mit 90 proz. Alkohol keine klaren Lösungen; S.Z. 0,5 bis 3,0; E.Z. 7 bis 16; Gesamtgeraniolgehalt (Geraniol + Citronellol) 66 bis 76% (siehe S. 783). Erstarrungspunkt (d. h. die Temperatur, bei der das Öl beim langsamen Abkühlen, Stearopten [Paraffin] abzuschneiden beginnt)  $+18$  bis  $+23^\circ$ . Um den Erstarrungspunkt des Rosenöles zu bestimmen, bringt man 10 ccm Öl in ein Reagensglas von 15 mm Weite und taucht in das Öl ein Thermometer so ein, daß es, ohne die Wand zu berühren, frei schwebt. Nachdem man das Glas mit der Hand so weit erwärmt hat, daß alles Stearopten geschmolzen ist, kühlt man langsam ab, bis die ersten Krystalle erscheinen.

Stearoptengehalt (durch mehrmaliges Behandeln des Öls mit 75 proz. Alkohol, wobei das Stearopten zurückbleibt, bestimmt) 17 bis 21%.

**Rosmarinöl.** Aus dem Kraut von *Rosmarinus officinalis* L. Von Bedeutung für den Handel sind dalmatinisches (sog. italienisches), spanisches und französisches Öl.  $d_{15^\circ}$  0,894 bis 0,920, gewöhnlich nicht unter 0,900;  $\alpha_D$  in der Regel rechts, bis  $+14^\circ$ , bisweilen aber auch (z. B. beim spanischen) links, bis  $-5^\circ$ ; löslich in  $\frac{1}{2}$  bis 1 Vol. 90 proz. Alkohol. S.Z. bis 1,6; E.Z. 3 bis 20; E.Z. nach dem Acetylieren 30 bis 50.

**Sadebaumöl.** Aus den Blättern und Zweigen von *Juniperus Sabina* L.  $d_{15^\circ}$  0,907 bis 0,930;  $\alpha_D$   $+38$  bis  $+62^\circ$ ; S.Z. bis 3; E.Z. 101 bis 138; E.Z. nach Acetylieren 127 bis 154; löslich in  $\frac{1}{2}$  und mehr Vol. 90 proz. Alkohols.

**Salbeiöl.** Aus dem Kraut von *Salvia officinalis* L. Dalmatiner Öl:  $d_{15^\circ}$  0,915 bis 0,930;  $\alpha_D$   $+2$  bis  $+25^\circ$ ; S.Z. bis 2; E.Z. 6 bis 17; E.Z. nach Acetylieren 40 bis 60; löslich in 1 bis 2 Vol. 80 proz. Alkohols.

Spanisches Öl:  $d_{15}^{\circ}$  0,910 bis 0,933;  $\alpha_D$  -17 bis +20°; S.Z. bis 1; E.Z. 5 bis 44; E.Z. nach Acetylieren 40 bis 75; löslich wie das Dalmatiner Öl.

**Sandelholzöl, ostindisches.** Aus dem Holze von *Santalum album* L.  $d_{15}^{\circ}$  0,974 bis 0,985;  $\alpha_D$  -16 bis -21°; löslich in 5 Vol. 70 proz. Alkohols bei 20°, welche Lösung auch bei weiterem Zusatz von 70 proz. Alkohol nicht getrübt wird; S.Z. 0,5 bis 8,0; E.Z. 3 bis 17; E.Z. nach Acetylieren nicht unter 196, was einem Santalolgehalt (Bestimmung auf S. 783), berechnet auf  $C_{15}H_{24}O$ , von 90% entspricht. Beobachtete Verfälschungen: Westindisches Sandelholzöl (rechtsdrehend!), Cedernholzöl, Paraffinöl, Glycerinacetat, Terpeneol, Benzylalkohol.

**Sandelholzöl, westindisches.** Aus dem Holz von *Amyris balsamifera* L.  $d_{15}^{\circ}$  0,950 bis 0,970;  $\alpha_D$  +19 bis +29°, ausnahmsweise auch niedriger; S.Z. bis 3; E.Z. bis 6; E.Z. nach Acetylieren bei zwei-stündiger Verseifung 66 bis 125; löslich in 1 Vol. 90 proz. Alkohol.

**Sassafrasöl.** Aus der Wurzel von *Sassafras officinalis* Nees.  $d_{15}^{\circ}$  1,070 bis 1,082;  $\alpha_D$  +2 bis +4°; löslich in 1 bis 2 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Senföl, echtes.** Aus dem Samen von *Brassica nigra* Koch und *Br. juncea* Hooker.  $d_{15}^{\circ}$  1,014 bis 1,025, vereinzelt bis 1,030;  $\alpha_D$  inaktiv; siedet größtenteils zwischen 148 und 154° (760 mm); löslich in jedem Verhältnis in 90 proz. Alkohol. Gehalt an Isothiocyanallyl (Allylsenföl) über 90%.

Senföl, künstliches.  $d_{15}^{\circ}$  1,020 bis 1,025;  $\alpha_D$  inaktiv. Siedet der Hauptmenge nach zwischen 150 und 153° (760 mm).  $n_{D20}^{\circ}$  1,527 bis 1,531; löslich in 7 bis 8 Vol. 70 proz. Alkohol.

Bestimmung des Isothiocyanallyls im Senföl. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Schwefels im Senföl ist von Gadamer (Arch. d. Pharmazie 237, 110, 372; 1899) ausgearbeitet und von Kuntze (ebd. 246, 58; 1908) verbessert worden. Das Senföl wird durch Ammoniak in Thiosinamin übergeführt und dieses durch ammoniakalische Silberlösung in Allycyanamid, Schwefelsilber und Ammoniumnitrat verwandelt:



Zum glatten Verlauf dieser Reaktion ist ein großer Überschuß von Silbernitrat notwendig; es ist ferner nötig, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet, diese zu erwärmen, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen. Das nicht verbrauchte Silbernitrat wird mit  $^{10}/_{10}$ -Rhodan-ammoniumlösung zurücktitriert.

Zur Prüfung wird das Senföl zunächst in Senfspiritus (Spiritus Sinapis des Deutschen Arzneibuches) übergeführt, indem 2 g desselben mit 98 g Weingeist gemischt werden.

5 ccm des Senfspiritus (= 4,2 g) werden in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt mit 50 ccm  $^{10}/_{10}$ -Silbernitratlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit ( $d_{15}^{\circ}$  0,960) versetzt und, nach Verschuß des Kolbens durch einen mit einem 1 m langen Steigrohr versehenen Korkstopfen,

1 Stunde lang auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen auf  $15^{\circ}$  und Auffüllen bis zur Marke mit destilliertem Wasser wird in 50 ccm des klaren Filtrats, nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,153), der Gehalt an überschüssigem Silbernitrat durch Titrieren mit  $\frac{n}{10}$ -Rhodanammiumlösung bestimmt. Als Indicator benutzt man Ferriammoniumsulfat- oder Ferri-sulfatlösung.

Da einem Molekül Allylsenföl (Molek.-Gewicht 99) 2 Moleküle Silbernitrat (Molek.-Gewicht 340) entsprechen, so ist 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung (= 0,017 g  $\text{AgNO}_3$ ) 0,00495 g Allylsenföl gleichwertig.

**Spanisch Hopfenöl** (Kretisch Dosten- oder Triester Origanumöl). Aus dem Kraut verschiedener südeuropäischer Origanum-Arten.  $d_{15^{\circ}}$  0,94 bis 0,98; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 proz. Alkohols; mindestens 60% Phenole (meist Carvacrol) enthaltend.

**Spiköl.** Destillat der Blüten von *Lavandula Spica* DC. Französisches Öl.  $d_{15^{\circ}}$  0,905 bis 0,918;  $\alpha_D$  rechts bis  $+7^{\circ}$ , ausnahmsweise links;  $\alpha_D$  der ersten 10% des im Ladenburgschen Kölbchen (siehe S. 781) fraktionierten Öls bei unverfälschten Ölen immer rechts; löslich in 1,5 bis 3 Vol. 70 proz. Alkohols; S.Z. bis 2; E.Z. 3 bis 21; E.Z. nach Acetylieren 102 bis 122.

Spanisches Öl.  $d_{15^{\circ}}$  0,904 bis 0,922;  $\alpha_D -4^{\circ} 30'$  bis  $+16^{\circ}$ , selten über  $+8^{\circ}$ ;  $\alpha_D$  der ersten 10% des Destillats (siehe oben) rechts; löslich in 1,5 bis 2,5 Vol. 70 proz. Alkohols; S.Z. bis 2; E.Z. 5 bis 26; E.Z. nach Acetylieren 84 bis 112.

**Sternanisöl.** Aus den Früchten von *Illicium anisatum* L.  $d_{20^{\circ}}$  0,980 bis 0,990;  $\alpha_D$  schwach links, bis  $-2^{\circ}$ , selten schwach rechts; löslich in 1,5 bis 3 Vol. 90 proz. Alkohols; Erstarrungspunkt (siehe S. 780)  $+15$  bis  $+18^{\circ}$ .

**Terpentinöl.** Destillat aus dem Terpentin verschiedener Pinus-Arten.

Amerikanisches Terpentinöl.  $d_{15^{\circ}}$  0,861 bis 0,870;  $\alpha_D$  rechts, bis  $+29^{\circ}$ , seltener links bis  $-33^{\circ}$ ; löslich in 5 bis 7 Vol. 90 proz. Alkohols; altes, verharztes Öl ist leichter löslich. Bei der Destillation gehen von  $155$  bis  $163^{\circ}$  etwa 85% über.

Französisches Terpentinöl.  $d_{15^{\circ}}$  0,861 bis 0,876;  $\alpha_D -29$  bis  $-35^{\circ}$ . Die sonstigen Eigenschaften sind dieselben wie die des amerikanischen Öles.

Spanisches Terpentinöl. Zeigt dieselben Konstanten wie das französische Öl.

Griechisches Terpentinöl.  $d_{15^{\circ}}$  0,861 bis 0,870;  $\alpha_D +34$  bis  $+41^{\circ}$ . Sonst wie das amerikanische Öl.

Kienöl ist ein Produkt der trockenen Destillation der Kiefernwurzeln und kenntlich an seinem unangenehm brenzlichen Geruch.  $d_{15^{\circ}}$  0,860 bis 0,875;  $\alpha_D +4$  bis  $+24^{\circ}$ ; es siedet zwischen  $160$  und  $180^{\circ}$ .

Terpentinöl wird vielfach verfälscht, und zwar hauptsächlich mit Petroleumfraktionen (Benzin usw.), Harzessenz, Tetrachlorkohlenstoff, Kienöl u. a. m. Der Nachweis und besonders die quantitative Bestimmung dieser Zusätze ist oft nicht leicht, und es sei deshalb auf die

kritischen Besprechungen der hierhergehörigen Untersuchungsmethoden von J. Marcusson und H. Herzfeld (Chem.-Ztg. **33**, 966, 985, 1081; 1909 und **34**, 285; 1910) verwiesen.

Ein Zusatz von Benzin wird an der Erniedrigung des spez. Gewichts erkannt, da reines Terpentinöl eine zwischen 0,861 und 0,876, die zum Verschneiden üblichen Benzinfraktionen vom Siedep. 100 bis 180° aber eine zwischen 0,73 bis 0,80 liegende Dichte haben. Auch unterscheiden sich die Brechungsindices: Terpentinöl 1,471 bis 1,4735, Benzin 1,419 bis 1,450. Nach Herzfeld kann man einen Zusatz von Benzin durch fraktionierte Destillation erkennen; bei reinem Öl weichen dann die Indices der einzelnen Fraktionen nur wenig voneinander ab, benzin-haltige Anteile zeigen dagegen starke Unterschiede.

Über die Arbeitsweise von Marcusson und Winterfeld (Chem.-Ztg. **33**, 887; 1909) vgl. S. 373.

Kienöl läßt sich dadurch erkennen, daß sich ein hineingelegtes Stückchen Kalihydrat sehr schnell mit einer gelbbraunen Schicht überzieht; bei reinem Öl dauert es ziemlich lange, bis diese Schichtbildung eintritt. Alte verharzte Öle müssen vor dieser Probe destilliert werden. Bis herab zu 10% Kienöl werden an der durch schweflige Säure hervorgerufenen Gelbgrünfärbung (Herzfeldsche Reaktion) erkannt.

Harzessenz kann man, außer durch den niedrigen Siedebeginn, durch die Grimaldische Reaktion (Grünfärbung des in Fraktionen von je 3 ccm zerlegten, bis 170° siedenden Ölanteils mit einem Körnchen Zinn und Salzsäure) erkennen.

Tetrachlorkohlenstoff, der wegen seiner höheren Dichte zum Verdecken einer Benzinverfälschung zugesetzt wird, läßt sich leicht durch die Beilsteinsche Kupferprobe oder durch die Abscheidung von Chlorkalium beim Kochen mit alkoholischem Kali sowie durch Fraktionieren nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung, neben Terpentinöl und Benzin, bestimmt man den Chlorgehalt der Mischung nach Schimmel & Co. (vgl. S. 807), reiner Tetrachlorkohlenstoff enthält 92,2% Chlor.

**Thymianöl.** Aus dem frischen blühenden Kraute von *Thymus vulgaris* L. Dunkelrotbraun.  $d_{15}^{\circ}$  0,900 bis 0,915;  $\alpha_D$  schwach links, Phenolgehalt (Thymol und Carvacrol) 20 bis 30% und darüber (Bestimmung siehe S. 785); löslich in 1 bis 2 Vol. 80 proz. Alkohols.

Sog. weißes Thymianöl wird in Frankreich durch Destillation des Krautes oder Öles mit Terpentinöl hergestellt und enthält dann meist nur wenige Prozent Phenole.

Spanisches Thymianöl, wahrscheinlich von verschiedenen *Thymus*-Arten destilliert, hat manchmal andere Eigenschaften und enthält gelegentlich nur Carvacrol, aber kein Thymol.  $d_{15}^{\circ}$  0,909 bis 0,956;  $\alpha_D + 1^{\circ} 30'$  bis  $-8^{\circ} 20'$ ; löslich in 2 bis 3 Vol. 70 proz. Alkohols; Phenolgehalt 20 bis 74%.

**Wacholderbeeröl.** Aus den Früchten von *Juniperus communis* L.  $d_{15}^{\circ}$  0,860 bis 0,882; meist linksdrehend bis  $-11^{\circ}$ , manchmal höher, selten schwach rechtsdrehend. S.Z. bis 3; E.Z. 1 bis 8; E.Z. nach Acetylieren 18 bis 25; frisches Öl löst sich in 5 bis 10 Vol. 90 proz. Alkohols klar auf, älteres gewöhnlich nicht ohne Trübung.

**Wurmsamenöl, amerikanisches, oder Baltimore-Wurmsamenöl.** Aus der ganzen Pflanze von *Chenopodium ambrosioides* L. var. *anthelminticum* Gray.  $d_{15}^{\circ}$  0,965 bis 0,990;  $\alpha_D$   $-4$  bis  $-8^{\circ} 50'$ ; löslich in 3 bis 10 Vol. 70proz. Alkohols.

**Ylang-Ylangöl.** Aus den Blüten von *Cananga odorata* Hook. f. et Thomson.  $d_{15}^{\circ}$  0,920 bis 0,974;  $\alpha_D$   $-27$  bis  $-64^{\circ}$ ; S.Z. bis 2; E.Z. 77 bis 160; schwer löslich in Alkohol, manche Öle in 0,5 bis 2 Vol. 90proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz aber Trübung oder Opalescenz; auch mit 95proz. Alkohol geben die Öle meist nur im Anfang klare Lösungen.

**Zimtöl, Ceylon.** Aus der Rinde von *Cinnamomum ceylanicum* Nees.  $d_{15}^{\circ}$  1,023 bis 1,040;  $\alpha_D$  schwach links, bis  $-1^{\circ}$ , selten höher; Zimtaldehydgehalt 65 bis 76° (Bestimmung siehe S. 784); Eugenolgehalt (mit 3proz. Natronlauge bestimmt) 4 bis 10%, ein höherer Gehalt ist gewöhnlich auf Verfälschung mit Zimtblätteröl zurückzuführen; löslich in 2 bis 3 Vol. 70proz. Alkohols.

**Zimtöl, chinesisches,** siehe Cassiaöl.

## Riechstoffe.

Man unterscheidet natürliche und künstliche Riechstoffe. Die natürlichen finden sich in Naturprodukten, meist in ätherischen Ölen, und zwar in der Regel im Gemisch mit anderen Substanzen. Sie werden mit Hilfe von physikalischen oder chemischen Verfahren rein oder so weit rein hergestellt, wie es die Riechstoffindustrie erfordert.

Die künstlichen Riechstoffe werden auf synthetischem Wege gewonnen; es sind zum Teil dieselben Körper, die auch in der Natur vorkommen; bei ihnen bietet die Herstellung auf chemischem Wege Vorteile gegenüber der Isolierung aus Naturprodukten. Hierher gehören Cumarin, Vanillin, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Benzylacetat, Salicylsäuremethylester und viele andere.

Eine Anzahl der in den Gewerben verwendeten Riechstoffe findet sich nicht in natürlichen Produkten, wie beispielsweise Nitrobenzol, künstlicher Moschus, die Naphtholäther, Bromstyrol, Diphenyläther usw.

Die Untersuchung der Riechstoffe erstreckt sich zunächst auf die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften und auf die Feststellung, inwieweit diese etwa von denen der reinen Körper abweichen; vielfach sind aber auch noch chemische Untersuchungsmethoden erforderlich, um sich über Zusammensetzung und Reinheit der Riechstoffe zu unterrichten, und um etwaige Fälschungen nach Art und Menge festzustellen.

Selbst wenn die physikalische und chemische Untersuchung keine Veranlassung zu einer Beanstandung gibt, darf die Prüfung auf die Geruchsreinheit nicht vernachlässigt werden, denn es kann vorkommen, daß ein Körper, der seinen sonstigen Eigenschaften nach als chemisch rein zu bezeichnen ist, trotzdem nicht den an ihn als Riechstoff zu stellenden Anforderungen genügt, weil er mit Spuren eines anders

riechenden, durch chemische Mittel nicht nachweisbaren Körpers verunreinigt ist, der seiner Verwendbarkeit als Riechstoff im Wege steht. Die Prüfung mit der Nase hat daher stets neben der chemischen und physikalischen Untersuchung zu erfolgen.

**Anethol, Parapropenylanisol**,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ , Hauptbestandteil des Anis, Sternanis- und Fenchelöles, intensiv süß schmeckend, bei niedriger Temperatur feste weiße Masse.  $d_{25}^\circ$  0,984 bis 0,986; inaktiv;  $n_{D25}^\circ$  1,559 bis 1,561; Siedep. 233 bis 234°; Schmelzp. 22,5 bis 23°; Erstarrungsp. 21 bis 22°; löslich in 2 bis 3 Vol. 90 proz. Alkohols. Bei sorgloser Aufbewahrung oxydiert sich Anethol schnell, wobei sich Anisaldehyd und Anissäure bilden; dabei erniedrigen sich Schmelz- und Erstarrungspunkt, während spez. Gewicht und Löslichkeit in Alkohol zunehmen.

**Anisaldehyd, Paramethoxybenzaldehyd**,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COH}$ , auch Aubépine genannt, ist in einigen Blüten enthalten, z. B. des Weißdorns und der Vogelkirsche; findet sich in alten anetholhaltigen Ölen, in denen es sich durch Luftyoxydation aus Anethol bildet. Das Handelsprodukt wird synthetisch hergestellt.  $d_{15}^\circ$  1,127 bis 1,130; inaktiv;  $n_{D20}^\circ$  1,571 bis 1,575; erstarrt um 0° herum; Siedep. 248°; löslich in 7 bis 8 Vol. 50 proz. Alkohols; Schmelzpunkt des Oxims 63°, des Semicarbazons 203 bis 204°. Quantitativ läßt sich der Aldehyd im Cassiakölbchen (siehe S. 784) bestimmen.

**Anthranilsäuremethylester, Orthoamidobenzoessäuremethylester**,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOCH}_3$ ; ist der charakteristische Bestandteil des Orangenblütenöls und kommt auch in einigen anderen Blütenölen vor. Verwendet wird der synthetisch hergestellte Ester, der große, flächenreiche, bei 24 bis 25° schmelzende Krystalle bildet, die ebenso wie deren alkoholische Lösung blau fluorescieren. Einmal geschmolzen ist der Körper oft schwer zum Krystallisieren zu bringen.  $d_{15}^\circ$  (im überschlomzenen Zustand) 1,168 bis 1,173; inaktiv;  $n_{D20}^\circ$  1,580 bis 1,584; Erstarrungspunkt (auf +15° unterkühlt; siehe S. 780) +23 bis +24°. Siedep. 132° (14 mm Druck); löslich in 4 Vol. 60 proz. Alkohols; Estergehalt 98 bis 100%; E.Z. für 100% = 370,9. Ein charakteristisches Derivat ist das Pikrat, Schmelzp. 103,5 bis 104°.

**Benzaldehyd**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ . Benzaldehyd ist ein Bestandteil einer großen Anzahl ätherischer Öle, besonders des Bittermandel- und Kirschlorbeeröls, in denen er gleichzeitig mit Blausäure vorkommt.  $d_{15}^\circ$  1,050 bis 1,055; inaktiv;  $n_{D20}^\circ$  1,544 bis 1,546; Siedep. 178°; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 70 proz. Alkohols. Das Semicarbazon schmilzt bei 214, das Phenylhydrazon bei 156°.

Der künstliche Benzaldehyd enthält von seiner Darstellung aus Benzyl- oder Benzalchlorid meist (aber nicht immer) größere oder kleinere Mengen von Chlor, wodurch man ihn von dem natürlichen, blausäurefreien Bittermandelöl unterscheiden kann. Man weist das Chlor qualitativ nach dem auf S. 793 beschriebenen Verfahren nach.

Häufig wird der Analytiker vor die Aufgabe gestellt, das Chlor im Benzaldehyd quantitativ zu bestimmen, was bei den oft nur geringen

Mengen von Chlor, um die es sich meistens handelt, nicht leicht ist. Man muß daher ziemlich beträchtliche Mengen Aldehyd in Arbeit nehmen, um einigermaßen genaue Resultate zu bekommen. Dann ist zu berücksichtigen, daß das Chlor im Benzaldehyd teils im Kern, teils in der Seitenkette sitzt, und daß leichter ausführbare Methoden, wie z. B. Kochen mit alkoholischem Kali, nur das in der Seitenkette enthaltene Chlor bestimmen. Bei der Cariusschen Methode, die das gesamte Chlor erfaßt, ist die zur Verwendung kommende Menge Benzaldehyd zu klein, um eine befriedigende Genauigkeit zu gewährleisten, bei der Kalkmethode macht die Beschaffung von ganz chloridfreiem Ätzkalk große Schwierigkeiten. Ein Verfahren, das diese Übelstände vermeidet, ist im Laboratorium von Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co. 1921, 56) ausgearbeitet worden. Es beruht darauf, daß man den zu untersuchenden Benzaldehyd in einer besonders konstruierten Lampe unter Luftzuführung verbrennt, die Verbrennungsgase quantitativ auffängt und die darin enthaltene Chlorwasserstoffsäure bestimmt.

Als Absorptionsmittel für die bei der Verbrennung aus den gechlorten Produkten gebildete Chlorwasserstoffsäure nimmt man eine sehr verdünnte Kalilauge, von der eine genügende Menge im ersten Absorptionsgefäß — einem mit Glasperlen gefüllten U-Rohr — enthalten ist. Das zweite, eine gleich große Menge Lauge enthaltende Absorptionsgefäß — bei dem nur ein Schenkel mit Glasperlen beschickt ist — dient zur Kontrolle, ob die gesamte Chlorwasserstoffsäure im ersten Gefäß zurückgehalten wurde. Das weiterhin noch vorgelegte, mit einem Saugansatz versehene Reagensglas mit Wasser ermöglicht eine qualitative Probe auf die Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure in den abgesaugten Verbrennungsgasen.

Die Anordnung des der Bestimmung dienenden Apparates veranschaulicht die Fig. 6, zu der zu bemerken ist, daß nur die U-Röhren *E* und *F* an den beiden einander zugewandten Schenkeln durch je eine Klammer am gleichen Stativ befestigt werden, während der Verbrennungszylinder *D* und der Kugelaufsatz *G* durch die Stopfen genügenden Halt haben.

Der wichtigste Teil des Apparates ist die zur Verbrennung dienende Lampe *A*, deren flaschenförmiger Behälter etwa 20 ccm faßt. Der Hals besitzt zwei Glasschliffe, und zwar ist außen die Kappe *B* aufgeschliffen, die für die Wägungen aufgesetzt wird, während in den Hals ein am unteren Ende schwach verdicktes Glasrohr eingeschliffen ist, in das ein Porzellanröhrchen hineinpaßt, das kurz unterhalb seines oberen Endes eine geringe Verdickung aufweist. Das Porzellanröhrchen hat einen inneren Durchmesser von etwa 2 mm und nimmt den Asbestfaden auf, der als Docht dient. Auf den oberen Teil des Glasrohres ist ein kurzes Metallgewinde aufgepaßt, das eben herübergeschoben werden kann und dann leicht auf die Verdickung des Glasrohres aufgedrückt wird, damit es festsitzt. Der dreiarmlige Glockenträger ist auf dem Gewinde leicht drehbar und trägt die halbkugelförmige Glasglocke mit etwa 6 mm weiter Öffnung.

Vor Ausführung einer quantitativen Bestimmung wird der betreffende Benzaldehyd zunächst qualitativ auf seinen Chlorgehalt geprüft, um einen Anhaltspunkt für die zu verbrennende Menge zu bekommen. Als dann wird der Apparat für die quantitative Bestimmung in folgender Weise zusammengesetzt:

Die beiden Schenkel des U-Rohres *E* werden zu etwa  $\frac{3}{4}$  ihrer Länge mit Glasperlen gefüllt und durch die später der Aufnahme des Ver-

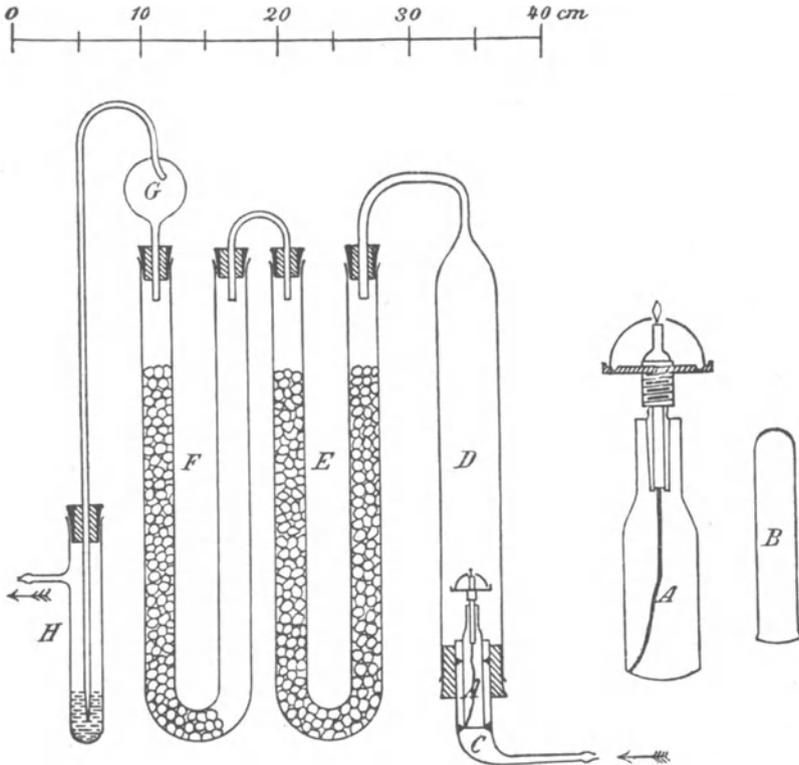


Fig. 6. Apparat zur quantitativen Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd nach Schimmel & Co.

brennungszylinders *D* dienende Öffnung mit 25 ccm  $\frac{n}{50}$ -Kalilauge beschickt, so daß auch die Perlen dieses Schenkels benetzt werden. Sodann wird ein Schenkel des U-Rohres *F* in gleicher Weise mit Glasperlen gefüllt und die gleiche Menge Kalilauge hineingegeben. Beide U-Rohre werden am oberen Teil festgeklemmt und durch die Gummistopfen des Verbindungsröhrchens verschlossen. Das Gläschen *H* wird mit etwa 10 ccm Wasser gefüllt, an den Kugelaufsatz *G* angefügt und dieser auf das U-Rohr *F* aufgesetzt; alsdann wird *H* mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Zuletzt wird der Verbrennungszylinder *D* an das U-Rohr *E* angefügt und probeweise mit dem zur Aufnahme der Lampe dienenden Gefäß *C* durch den über *C* geschobenen Gummi-

stopfen verschlossen. *C* wird zur Prüfung der unter Umständen chlorwasserstoffsäurehaltigen Laboratoriumsluft mit einer mit verdünnter Silbernitratlösung gefüllten Waschflasche verbunden und die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit gesetzt, wobei die durchzusaugende Luftmenge etwa 1 l in der Minute betragen muß.

Nun wird die Lampe mit dem zu prüfenden Benzaldehyd gefüllt, mit dem Brenner, aus dem der Asbestfaden etwa 2 mm weit herausragt, verschlossen und nach dem Aufsetzen der Kappe *B* gewogen. Nach dem Abnehmen der Kappe wird der Gewindeteil mit dem Glockenträger über das Glasrohr geschoben, die Glocke aufgesetzt und durch Drehen des Trägers die Höhe so eingestellt, daß die Öffnung der Glocke das Ende des Asbestfadens nur wenig überragt. Alsdann wird die Lampe in das zu ihrer Aufnahme bestimmte Gefäß *C* eingeführt, in dem sie auf den drei unteren größeren Einstülpungen steht, während die drei oberen kleineren Einstülpungen einen ringsherum gleichen Abstand von der Wandung gewährleisten. Der Benzaldehyd wird entzündet und das Gefäß mit der Lampe sofort unter den Zylinder *D* gebracht. Durch eine nötigenfalls vorzunehmende Drehung des Glockenträgers wird die Höhe der Flamme auf etwa 6 bis 7 mm eingestellt, wobei darauf zu achten ist, daß keinerlei Rußbildung erfolgt. Bei dieser Flammengröße verbrennt in der Stunde etwa 1 g Benzaldehyd. Der Stopfen von *C* wird dann fest in den Zylinder *D* eingesetzt und, falls die Verbindung mit dem Waschgefäß für die durchzusaugende Luft gelöst wurde, diese wiederhergestellt. Durch eine über den Verbindungsschlauch geschobene Klemmschraube kann die Luftzufuhr geregelt werden, denn es hat sich als zweckentsprechend erwiesen, die Wasserstrahlpumpe recht kräftig wirken zu lassen, um ein durch das Nachlassen der Saugkraft bewirktes Erlöschen der Flamme zu verhindern. Der Luftstrom ist als ausreichend anzusehen, wenn an der Wandung des Verbrennungszylinders keine Wasserbildung auftritt. Ein bisweilen stattfindendes zu starkes Schäumen der Absorptionsflüssigkeiten läßt sich durch Eintropfen von 1 bis 2 Tropfen Petroleum in die U-Rohre vermeiden.

Sollte bei länger andauernden Verbrennungen nach einiger Zeit die Flammengröße infolge Verkohlung der Dochtspitze erheblich nachlassen, so wird das Gefäß *C* mit der Lampe herausgenommen, nachdem zuvor die Saugpumpe zum Teil zugeschraubt wurde, um beim Öffnen des Apparates ein Übersteigen der Absorptionsflüssigkeiten zu vermeiden. Die Lampe wird in der beschriebenen Weise gewogen, der Asbestfaden mit einer Pinzette 2 bis 3 mm weit herausgezogen und die verkohlte Spitze mit einer Schere abgeschnitten. Durch eine zweite Wägung wird der dadurch entstandene Gewichtsverlust ermittelt und nach der Zusammensetzung des Apparates die Verbrennung fortgeführt.

Ist eine genügende Menge Benzaldehyd (1,5 bis 10 g) verbrannt, so wird die Lampe herausgenommen und das Gewicht der verbrauchten Benzaldehydmenge ermittelt. Nachdem inzwischen noch einige Zeit ein mäßiger Luftstrom durch den Apparat gesaugt worden ist, löst

man die Verbindung mit dem Kugelaufsatz und stellt die Wasserstrahlpumpe ab.

Zur Entfernung des etwa zugefügten Petroleums und des bisweilen doch in geringer Menge gebildeten Rußes wird die Absorptionsflüssigkeit durch Glaswolle filtriert. Zu diesem Zweck werden zwei Glästrichter von etwa 12 cm Durchmesser mit einem Bausch Glaswolle versehen, nachdem über das Trichterrohr ein kurzes, durch einen Quetschhahn verschließbares Stückchen Gummischlauch gezogen wurde. Unter die in einem Stativ befestigten Trichter werden zwei Erlenmeyerkolben von etwa 500 und 350 ccm Inhalt gestellt. Nun wird der Zylinder *D* abgenommen, das Verbindungsstück der beiden U-Rohre entfernt und der Inhalt der U-Rohre bei geöffnetem Quetschhahn auf je einen Trichter entleert, wobei zur Aufnahme des Inhalts von *E* der größere Erlenmeyer dient. Ist die Flüssigkeit völlig abgetropft, so werden die Quetschhähne geschlossen; jedes U-Rohr wird dreimal und der Zylinder *D* zweimal mit etwa je 15 ccm Wasser ausgespült und das Spülwasser auf die Trichter gegeben (Zylinderspülwasser zu *E*). Sollten die Glasperlen auf den Trichtern alsdann noch nicht ganz mit Wasser bedeckt sein, so wird eine entsprechende Menge Wasser zugegeben. Nach einigen Minuten werden die Quetschhähne geöffnet. Das Nachwaschen der Perlen mit Wasser wird noch dreimal wiederholt, wodurch die Flüssigkeitsmenge insgesamt etwa 300 und 200 ccm beträgt. Sodann werden in die beiden Erlenmeyerkolben je 50 ccm  $\frac{n}{50}$ -Schwefelsäure und einige Siedesteinchen gegeben und die mit kleinen Trichtern versehenen Kolben auf einem Asbestdrahtnetz so lange erhitzt, bis die Flüssigkeitsmengen etwa 25 ccm betragen. Nach dem Erkalten wird nach Zugabe von wenig Phenolphthalein als Indicator mit  $\frac{n}{50}$ -Kalilauge bis zur bleibenden Rotfärbung titriert und die verbrauchte Menge festgestellt. Mit 1 bis 2 Tropfen  $\frac{n}{50}$ -Schwefelsäure wird die Rotfärbung entfernt, hierauf nach Zugabe von 5 Tropfen 10 proz. Kaliumchromatlösung mit  $\frac{n}{50}$ -Silbernitratlösung zunächst die Absorptionsflüssigkeit des der Kontrolle dienenden U-Rohres *F* bis zum Auftreten einer schwachen Silberchromatfärbung und sodann der Inhalt des zweiten Erlenmeyers bis zum gleichen Farbenton titriert.

Da 1 ccm  $\frac{n}{50}$ -Silbernitratlösung 0,00071 g Chlor entspricht, beträgt der Chlorgehalt des betreffenden Benzaldehyds:

$$\text{Proz. Chlor} = \frac{a \cdot 0,071}{s}.$$

Hierbei bedeutet *a* die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{50}$ -Silbernitratlösung und *s* die verbrannte Benzaldehydmenge in Grammen.

Wie sich bei Versuchen mit Mischungen von bekanntem Chlorgehalt gezeigt hat, liegt die Empfindlichkeitsgrenze bei 0,005% Chlor. Bei niedrigeren Werten ist der nur wenige Tropfen betragende Verbrauch an Silbernitratlösung so gering, daß die Resultate nicht mehr als zuverlässig gelten können, um so weniger, als auch ganz chlorfreie Substanzen einige Tropfen Silbernitratlösung verbrauchten, die dem-

gemäß außer acht bleiben können. Peinlich sorgfältiges Arbeiten vorausgesetzt, kann man daher einen Benzaldehyd als chlorfrei bezeichnen, wenn nach der in Rede stehenden Methode beim Verbrennen von 8 bis 10 g Benzaldehyd Werte unter 0,005% erhalten werden.

**Benzoessäuremethylester, Niobeöl**,  $C_6H_5 \cdot COOCH_3$ . Ist ein Bestandteil des Ylang-Ylangöls.  $d_{15^\circ}$  1,093 bis 1,096; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,515 bis 1,518; Siedep.  $197^\circ$ ; Estergehalt 98 bis 100%; E.Z. für 100% = 411,8; löslich in 1,5 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Benzylacetat**,  $C_6H_5 \cdot CH_2OCOCH_3$ . Kommt im Jasmin-, Ylang-Ylang- und Hyacinthenöl vor.  $d_{15^\circ}$  1,060 bis 1,062; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,501 bis 1,504; Siedep.  $215$  bis  $216^\circ$ ; Estergehalt 98 bis 100%; E.Z. für 100% = 373,3; löslich in 6 Vol. 60 proz. und in 2 Vol. 70 proz. Alkohols. Prüfung auf Chlor wie bei Bittermandelöl S. 793.

**Benzylalkohol**,  $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ . Bestandteil des Tuberosen-, Jasmin-, Cassieblütenöls und anderer.  $d_{15^\circ}$  1,049 bis 1,051; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,540 bis 1,541; Siedep.  $205^\circ$ ; löslich in 1,5 Vol. 50 proz. Alkohols. Der im frischen Zustand nur schwach riechende Alkohol oxydiert sich an der Luft ziemlich schnell und nimmt den Geruch nach Benzaldehyd an. Prüfung auf Chlor wie bei Bittermandelöl S. 793.

**Benzylbenzoat**,  $C_6H_5 \cdot CH_2COO \cdot C_6H_5$ . Bestandteil des Perubalsams. Dicke farblose, mit Wasserdampf schwer flüchtige, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit.  $d_{15^\circ}$  (im überschmolzenen Zustand) 1,121 bis 1,125; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,568 bis 1,570; Schmelzp.  $19$  bis  $20^\circ$ ; Siedep.  $323$  bis  $324^\circ$ ; Estergehalt 98 bis 100%; E.Z. für 100% = 264,2; löslich in 1,5 bis 3 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Borneol, Borneocampher**,  $C_{10}H_{17}OH$ . Kommt frei oder verestert in vielen ätherischen Ölen vor, und zwar als r- oder als l-Borneol. Bildet aus Ligroin krystallisiert, dem hexagonalen System angehörende Tafeln oder Blättchen vom Schmelzp.  $203$  bis  $204^\circ$ ; Siedep.  $211$  bis  $212^\circ$ ;  $[\alpha]_D \pm 37,4$  bis  $39,2^\circ$ ; Bornylphenylurethan, Schmelzp.  $138$  bis  $139^\circ$ ; Borneol läßt sich in konz. Xylollösung acetylieren und auf diese Weise quantitativ bestimmen.

**Bornylacetat**,  $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ . Wichtiger Bestandteil der Fichtennadelnole. Krystallisiert aus Petroläther in rhombisch-hemiedrischen Krystallen, die bei  $28,5$  bis  $29^\circ$  schmelzen.  $d_{15^\circ}$  (im überschmolzenen Zustand) 0,991; der geschmolzene Ester erstarrt oft schwer.  $\alpha_D$  etwa  $\pm 40$  bis  $43^\circ$ . Das Handelsprodukt ist meist flüchtig,  $d_{15^\circ}$  0,990 bis 0,991; Siedep.  $98^\circ$  (10 mm Druck); Estergehalt 95 bis 100%; E.Z. für 100% = 285,7; löslich in 3 bis 4 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Bromelia** siehe Nerolin I.

**Bromstyrol, Hyacinthin.  $\omega$ -1<sup>2</sup>-Bromstyrol**.  $C_6H_5 \cdot CH:CHBr$ . Riecht nach Hyacinthen.  $d_{15^\circ}$  1,41 bis 1,43;  $n_{D20^\circ}$  1,603 bis 1,609; Erstarrungspunkt  $-1$  bis  $-3^\circ$  (auf  $-7^\circ$  unterkühlt). Siedet nicht ohne Zersetzung bei  $219$  bis  $221^\circ$ ; löslich in 4 bis 5 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Campher, Laurincencampher**,  $C_9H_{16}CO$  (vgl. Bd. II, S. 1230, 1279 und Bd. IV, Abschnitt „Celluloid“). Wird durch Destillation des Campherbaumholzes gewonnen. Der mechanisch stark verunreinigte Rohcampher wird entweder durch Umkrystallisieren aus Campheröl oder durch

Sublimation gereinigt. Im letzteren Fall erhält man je nach der Arbeitsweise Glockencampher (in Kuchenform), Plattencampher oder Campherblumen, d. h. pulverförmigen Campher. Schmelzp. 175 bis 176°;  $[\alpha]_D + 44^\circ$  (in 20 proz. alkoholischer Lösung). Siedep. 204°; leicht löslich in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen. Campheroxim, Schmelzp. 118 bis 119°.

Die Eigenschaften des synthetischen, optisch inaktiven Camphers sind, bis auf das Drehungsvermögen, fast dieselben wie die des Laurinecamphers.

**Carvon, Carvol**,  $C_9H_{14}CO$ . Hauptbestandteil des Kümmel- und des Dillöls.  $d_{15}^\circ$  0,963 bis 0,966;  $\alpha_D + 57^\circ 30'$  bis  $+ 60^\circ$ ;  $n_{D20}^\circ$  1,497 bis 1,500; Siedep. 230°; löslich in 16 bis 20 Vol. 50 proz., 4 bis 5 Vol. 60 proz. und 1,5 bis 2 Vol. 70 proz. Alkohols.

Carvon bildet mit Natriumsulfit eine in Wasser lösliche Verbindung, mit Hilfe deren man es sowohl quantitativ bestimmen (vgl. S. 785), als auch chemisch rein herstellen kann. Zur Kennzeichnung des Carvons dient das bei 72° schmelzende Oxim. l-Carvon ist im Krauseminzöl enthalten.

**Cineol, Eucalyptol**,  $C_{10}H_{18}O$ . Bildet den Hauptbestandteil des Wurm-samenöls und des Öls von *Eucalyptus Globulus*, und kommt auch in einer großen Anzahl anderer Öle vor.  $d_{15}^\circ$  0,928 bis 0,930; inaktiv;  $n_{D20}^\circ$  1,454 bis 1,459; Siedep. 176 bis 177°; Schmelzp.  $+ 1$  bis  $+ 1,5^\circ$ ; löslich in 12 bis 15 Vol. 50 proz. und 1,5 bis 2 Vol. 70 proz. Alkohols. Mit Hilfe seiner Resorcinverbindung läßt es sich quantitativ bestimmen (siehe S. 796).

**Citral**,  $C_9H_{15}CHO$ . Der dem Citronen- und Lemongrasöl den charakteristischen Geruch verleihende Aldehyd Citral ist auch in anderen Ölen nachgewiesen worden.  $d_{15}^\circ$  0,892 bis 0,896; inaktiv;  $n_{D20}^\circ$  1,486 bis 1,489. Siedet bei 228 bis 229° unter geringer Zersetzung, unter 12 mm Druck bei 110 bis 112°; löslich in 7 Vol. 60 proz. Alkohols. Zur quantitativen Bestimmung des Citrals im Lemongrasöl bedient man sich der auf S. 785 beschriebenen Sulfitmethode; zur Bestimmung im Citronenöl eignet sich am besten die Kleber'sche Phenylhydrazinmethode (S. 795).

**Citronellal, Citronellaldehyd**,  $C_9H_{17}CHO$ . Bildet den charakteristischsten Bestandteil der Citronellöle.  $d_{15}^\circ$  0,855 bis 0,860;  $\alpha_D + 10$  bis  $+ 11^\circ$ ;  $n_{D20}^\circ$  1,444 bis 1,449; Siedep. 205 bis 208°, 72 bis 73° unter 4,5 mm Druck; löslich in 5 bis 6 Vol. 70 proz. Alkohols. Das Semicarbazon schmilzt bei 84°.

**Citronellol**,  $C_{10}H_{18}OH$ . Ist in den Geraniumölen als l- und r-Citronellol, im Rosenöl in der linksdrehenden, im Citronellöl in der rechtsdrehenden Modifikation enthalten. Der durch Reduktion aus Citronellal erhaltene Alkohol ist rechtsdrehend  $d_{15}^\circ$  0,858 bis 0,869;  $\alpha_D - 0^\circ 16'$  bis  $+ 4^\circ$ ;  $n_{D20}^\circ$  1,453 bis 1,466; Siedep. 226°; löslich in 3 bis 7 Vol. 60 proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz evtl. Trübung. Citronellol wird charakterisiert durch Oxydation zu Citronellal und Überführung dieses Aldehyds in das bei 84° schmelzende Semicarbazon.

**Cumarin, Orthooxymzimsäureanhydrid**,  $C_9H_6O_2$ . Vorkommen in den Tonkabohnen, im Waldmeister und vielen anderen Pflanzen. Für den

Handel kommt nur das synthetische Produkt in Betracht. Farblose, glänzende Blättchen oder rhombische Säulen vom Schmelzpt. 69 bis 70°; schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, fetten und flüchtigen Ölen. Verfälschungen des Cumarins mit anorganischen Salzen, die mehrfach festgestellt worden sind, weist man nach durch Erhitzen auf dem Platinblech und durch die Unlöslichkeit in Äther.

**Diphenyläther, Phenoläther, Diphenyloxyd, Phenyloxyd**,  $C_6H_5O \cdot C_6H_5$ . In langen Nadeln krystallisierender, nach Geraniumöl riechender Körper vom Schmelzpt. 28 bis 29°; Siedep. 259° (760 mm Druck), 110 bis 111° (5 mm Druck);  $d_{30}$  1,065 bis 1,068; inaktiv;  $n_{D30}$  1,575 bis 1,579; löslich in 4 bis 5 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Eucalyptol** siehe **Cineol**.

**Eugenol**,  $C_{10}H_{12}O_2$ . Hauptbestandteil des Nelken- und des Nelkenstiölchs.  $d_{15}$  1,071 bis 1,074; inaktiv;  $n_{D20}$  1,539 bis 1,542; Siedep. 252°; löslich in 2 bis 3 Vol. 60 proz. und in 1 bis 2 Vol. 70 proz. Alkohols. Schmelzpt. des Eugenolbenzoats 69 bis 70°. Über die quantitative Bestimmung des Eugenols in ätherischen Ölen siehe unter Nelkenöl (S. 799).

**Eugenolmethyläther, Methyleugenol**,  $C_{11}H_{14}O_2$ . Nebensächlicher Bestandteil einiger ätherischer Öle.  $d_{15}$  1,040 bis 1,043; inaktiv;  $n_{D20}$  1,532 bis 1,534; Siedep. 248 bis 249°; löslich in 4 Vol. 60 proz. und in 1 bis 2 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Fenchon**,  $C_9H_{16}CO$ . Im Fenchelöl enthalten. Das technisch reine Keton hat  $d_{15}$  0,948 bis 0,951;  $\alpha_D + 56$  bis  $+ 61$ °;  $n_{D20}$  1,462 bis 1,465; Siedetemperatur 190 bis 200°; Erstarrungsp.  $+ 5$  bis  $+ 6$ ° (auf 0° abgekühlt); löslich in 4 bis 5 Vol. 60 proz. und in 2 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Geraniol**,  $C_{10}H_{17}OH$ . Bestandteil des Rosenöls, der verschiedenen Geraniumöle, des Citronellöls und vieler anderer.  $d_{15}$  0,883 bis 0,886; inaktiv;  $n_{D20}$  1,476 bis 1,479; Siedep. 229 bis 230°; löslich in 2,5 bis 3,5 Vol. 60 proz. Alkohols.

**Geranylacetat**,  $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$ . Ein seltener Bestandteil ätherischer Öle. Technische Präparate haben  $d_{15}$  0,910 bis 0,918; inaktiv;  $n_{D20}$  1,460 bis 1,466; Estergehalt 90 bis 100%; E.Z. für 100% = 285,7.

**Heliotropin, Piperonal**,  $C_8H_6O$ . Ist der Methylenäther des Protocatechualdehyds und wird durch Oxydation von Isosafrol dargestellt. Farblose, glänzende, heliotropartig riechende Krystalle vom Schmelzpt. 35 bis 36°; Siedep. 263°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser; Semicarbazon, Schmelzpt. 224 bis 225°. Wird am Licht gelb bis braun. Verfälschungen (nicht aldehydischer Natur) werden durch die Eigenschaft des Heliotropins, mit Bisulfit eine feste Verbindung einzugehen, nachgewiesen. Anorganische Verunreinigungen oder Verfälschungen bleiben beim Glühen auf dem Platinblech zurück.

**Hyacinthin** siehe **Bromstyrol**.

**Indol**,  $C_8H_6NH$ . Kommt im Jasminöl und anderen Blütenölen vor. Glänzende, weiße, sich am Licht bald dunkel färbende Blättchen vom Schmelzpt. 52°; Siedep. 253 bis 254°; leicht löslich in Alkohol und

Äther, wenig in heißem Wasser, welche Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot färbt. Für Parfümeriezwecke kommt nur ein sehr sorgfältig gereinigtes Präparat in Betracht, das den widerwärtigen fäkalartigen Geruch des rohen Produkts nicht mehr besitzt.

**Isoeugenol**,  $C_{10}H_{12}O_2$ . Gelbliche, dicke, im Kältegemisch erstarrende Flüssigkeit.  $d_{15^\circ}$  1,08 bis 1,09; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,570 bis 1,576; Siedetemperatur 260 bis 265° (760 mm Druck), 138 bis 140° (8 mm Druck); löslich in 5 bis 6 Vol. 50 proz. Alkohols.

**Isoeugenolmethyläther**,  $C_{11}H_{14}O_2$ .  $d_{15^\circ}$  1,057 bis 1,060; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,565 bis 1,568; Siedep. 270° (760 mm Druck), 136,5 bis 137° (8 mm Druck); löslich in 7 bis 8 Vol. 60 proz. und in 2 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Isosafrol**,  $C_{10}H_{10}O_2$ .  $d_{15^\circ}$  1,124 bis 1,129; inaktiv; Siedep. 253 bis 254° (760 mm Druck), 107,5° (5 mm Druck);  $n_{D20^\circ}$  1,574 bis 1,580; löslich in etwa 5 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Jonon**<sup>1)</sup>. Das durch Kondensation von Citral mit Aceton und Umwandlung des entstandenen Pseudojonons mit Hilfe von Säuren gewonnene Jonon des Handels ist ein wechselndes Gemenge von zwei isomeren Ketonen, die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon bezeichnet werden. Das aus beiden Modifikationen bestehende Gemisch hat etwa folgende Eigenschaften:  $d_{15^\circ}$  0,932 bis 0,940; inaktiv oder schwach linksdrehend bis  $-0^\circ 30'$ .  $n_{D20^\circ}$  1,500 bis 1,508; löslich in 2 bis 4 Vol. 70 proz. Alkohols.

$\alpha$ -Jonon (das im allgemeinen mehr geschätzt wird als die  $\beta$ -Verbindung) hat  $d_{20^\circ}$  0,932;  $n_D$  1,498; Siedep. 123 bis 124° (11 mm Druck). Bromphenylhydrazon, Schmelzp. 142 bis 143°.

$\beta$ -Jonon.  $d_{17^\circ}$  0,946;  $n_{D17^\circ}$  1,521; Siedep. 127 bis 128,5° (10 mm Druck). Bromphenylhydrazon, Schmelzp. 116 bis 118°.

Da die physikalischen Eigenschaften die Reinheit eines Jononpräparats nicht ohne weiteres erkennen lassen, so bestimmt man den Gehalt an reinem Jonon, indem man das betreffende Öl mit der dreifachen Gewichtsmenge Natriumbisulfitlauge, deren freie schweflige Säure durch verdünnte Sodalösung abgestumpft worden ist, am Rückflußkühler kocht, und zwar 10 bis 15 Stunden lang, je nachdem das Jonon leicht oder langsam mit Bisulfit reagiert. Zur Entfernung der nicht mit Bisulfitlauge reagierenden Anteile wird nach dem Verdünnen mit Wasser viermal mit Äther extrahiert. Liegt relativ reines Jonon vor, so tritt auf Wasserzusatz nur schwache Trübung, im gegenteiligen Falle Ölabscheidung ein. Wenn die extrahierten Anteile noch nach Jonon riechen, ist eine nochmalige Behandlung nötig. Die Differenz zwischen dem angewandten und extrahierten Öl gibt den Gehalt an Jonon an.

Um festzustellen, in welchem ungefährem Verhältnis die beiden Isomeren zugegen sind, arbeitet man nach der von R. Schmidt (Zeitschr. f. angew. Chemie 13, 189; 1900) angegebenen, ziemlich umständlichen Methode, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann.

<sup>1)</sup> Da der Name Jonon den Erfindern gesetzlich geschützt ist, wird von den übrigen Herstellern der Riechstoff mit verschiedenen Namen bezeichnet, die meist von Veilchen, Viola, Iris usw. abgeleitet sind und die aus mehr oder weniger reinen Gemischen der beiden Isomeren oder aus reinem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Jonon bestehen.

**Linalool**,  $C_{10}H_{17}OH$ . Hauptbestandteil des mexikanischen und des Cayenne-Linaloeöls, sowie des Corianderöls; es kommt auch in einer Anzahl anderer Öle vor, bei deren Geruch es eine gewisse Rolle spielt.  $d_{15}^{\circ}$  0,866 bis 0,873;  $\alpha_D$   $-18$  bis  $+13^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,461 bis 1,464; Siedep. 199 bis 200°; löslich in 4 bis 5 Vol. 60 proz. und 1 bis 2 Vol. 70 proz. Alkohols.

Über die quantitative Bestimmung des Linalools durch Acetylieren siehe S. 784.

**Linalylacetat**,  $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ . Wichtigster Bestandteil des Lavendel- und Bergamottöls. Technisches Linalylacetat hat etwa 70% Ester.  $d_{15}^{\circ}$  0,900 bis 0,912;  $n_{D20}^{\circ}$  1,451 bis 1,454; E.Z. 285,7 für 100% Ester; löslich in 3 bis 5 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Menthol**, **Pfefferminzcampher**,  $C_{10}H_{19}OH$ . Hauptbestandteil der Pfefferminzöle; besitzt deren charakteristischen Geruch und kühlenden Geschmack. Krystallisiert in farblosen, dem hexagonalen System angehörenden Nadeln oder Säulen; Schmelzp. um 43°;  $[\alpha]_D$  etwa  $-49^{\circ}$  (in 20 proz. alkoholischer Lösung). Siedep. um 216°; leicht löslich in Alkohol, Äther usw. Gut gereinigtes Menthol hinterläßt beim Pressen zwischen Schreibpapier auf diesem keinen öligen Fleck.

**Menthon**,  $C_9H_{17}CO$ . Ist im Pfefferminzöl enthalten.  $d_{15}^{\circ}$  0,894 bis 0,899;  $\alpha_D$   $-20$  bis  $-26^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,450 bis 1,451; löslich in 3 Vol. 70 proz. Alkohols; Oxim, Schmelzp. 60 bis 61°.

**Methylacetophenon** siehe **Methylparatolyketon**.

**Methylantranilsäuremethylester**.  $C_9H_{11}O_2N$ . Ist der Träger des charakteristischen Geruchs des Mandarinöls.  $d_{15}^{\circ}$  1,120 bis 1,134; inaktiv;  $n_{D20}^{\circ}$  1,577 bis 1,580; Erstarrungsp. 15 bis 18°; Estergehalt 98 bis 100%. E.Z. für 100% = 339,4; löslich in 10 Vol. 70 proz. und in 3 Vol. 80 proz. Alkohols. Die beim Verseifen entstehende Methylantranilsäure schmilzt bei 179°.

**Methyleugenol** siehe **Eugenolmethyläther**.

**Methylheptenon**,  $C_7H_{14}CO$ . Das im Lemongrasöl enthaltene Keton hat einen amylnacetatähnlichen Geruch.  $d_{15}^{\circ}$  0,855 bis 0,865; inaktiv;  $n_{D20}^{\circ}$  1,43805; Siedep. 173 bis 174°.

**Methylnonylketon**,  $CH_3CO(CH_2)_8CH_3$ . Hauptbestandteil des Rautenöls.  $d_{15}^{\circ}$  0,829; inaktiv; Siedep. 230 bis 233°; Erstarrungspunkt  $+12^{\circ}$ ; Oxim, Schmelzp. 46 bis 47°.

**Methylparatolyketon**, **Methylacetophenon**,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$ .  $d_{15}^{\circ}$  1,007 bis 1,014; inaktiv;  $n_{D20}^{\circ}$  1,532 bis 1,535. Siedet in der Hauptsache von 222 bis 226°; löslich in etwa 3 Vol. 60 proz. Alkohols.

**Mirbanöl** siehe **Nitrobenzol**.

**Moschus, künstlich**. Unter dieser Bezeichnung finden sich im Handel eine Anzahl Präparate, die meist 2 bis 3 Nitrogruppen enthaltende tert.-Butyltoluole oder -xylole darstellen oder zu derartigen Körpern in naher Beziehung stehen. Am häufigsten trifft man die folgenden drei Fabrikate an:

1. Xylolmoschus, Trinitro-tert.-butylxylol,  $C_6(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3$ . Schmelzp. 108 bis 113°.

2. Ketonmoschus, Dinitro-aceto-tert.-butylxylol oder Methyl-dinitrobutylxylolketon,  $C_6 \cdot (CH_3)_2C(CH_3)_3(NO_2)_2 \cdot COCH_3$ . Schmelzp. 136°.

3. Ambrettemoschus, Trinitro-tert.-butyl-m-kresolmethyläther,  $C_6 \cdot CH_3(NO_2)_3 \cdot C(CH_3)_3 \cdot OCH_3$ . Schmelzp. 83 bis 86°.

Künstlicher Moschus färbt sich, auch wenn er gelöst ist, am Licht dunkelgelb bis braun.

Ein beliebtes Fälschungsmittel für künstlichen Moschus ist Acetanilid, das selbst geruchlos ist und sich in seinem Äußeren nur wenig von jenem unterscheidet. Da es im Gegensatz zu künstlichem Moschus unlöslich in Petroläther ist, bleibt es, wenn es damit gekocht wird, im Rückstand. Man löst diesen in wenig heißem Wasser und fügt etwas Kalilauge hinzu. Bei Gegenwart von Acetanilid entsteht Anilin, das man durch den bekannten Isonitrilgeruch, der entsteht, wenn man zu der Mischung noch einige Tropfen Chloroform hinzufügt, erkennen kann. Mit Brom bildet Acetanilid, das bei 167° schmelzende Bromacetanilid.

**Nerolin I, Bromelia.**  $\beta$ -Naphtholäthyläther,  $C_{12}H_{12}O$ . Weiße Schuppen oder Blättchen vom Schmelzp. 37°; Siedep. 282°.

**Nerolin II, Yara-Yara.**  $\beta$ -Naphtholmethyläther,  $C_{11}H_{10}O$ . Weiße schuppenförmige Krystalle; Schmelzp. 70 bis 72°; Siedep. 274°.

**Niobeöl** siehe **Benzoessäuremethylester**.

**Nitrobenzol, Mirbanöl,**  $C_6H_5 \cdot NO_2$ . Schwach gelbe, bei niedriger Temperatur erstarrende Flüssigkeit.  $d_{15^\circ}$  1,20 bis 1,21; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,552 bis 1,553; Erstarrungsp. + 5,5°; Schmelzp. + 5,6°; Siedep. 208 bis 209°. Löslich in 1 Vol. 90 proz. Alkohols.

Das in der Seifenfabrikation gebrauchte Nitrobenzol muß „seifen-echt“ sein, d. h. es darf Kalilauge in der Hitze nicht gelb oder braun färben. 2 bis 3 ccm Nitrobenzol werden in einem weiten Reagensglas mit der gleichen bis doppelten Menge Kalilauge 1 bis 2 Minuten lang gekocht, wobei die Lauge farblos bleiben muß. Nitrobenzol wirkt sowohl innerlich als auch äußerlich stark giftig!

**Nonylaldehyd (normal),**  $C_9H_{17}CHO$ . Ist in kleiner Menge in verschiedenen ätherischen Ölen, z. B. im Rosenöl, enthalten.  $d_{15^\circ}$  0,827; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,4245; Siedep. 80 bis 82° (13 mm). Bildet ein bei 69° schmelzendes Oxim.

**Octylaldehyd (normal),**  $C_7H_{15}CHO$ .  $d_{15^\circ}$  0,822; inaktiv; Siedep. 60 bis 63° (10 mm).

**Octylalkohol (normal),**  $C_7H_{15}CH_2OH$ . Im Bärenklau- und Pastinacöl teils frei, teils als Ester enthalten.  $d_{15^\circ}$  0,878; inaktiv; Siedep. 196 bis 197°.

**Parakresolmethyläther,**  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ . Bestandteil des Ylang-Ylangöls.  $d_{15^\circ}$  0,974 bis 0,976; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,510 bis 1,513; Siedep. 175°; löslich in etwa 8 Vol. 70 proz. und in 2 Vol. 80 proz. Alkohols.

**Phenylacetaldehyd,**  $C_6H_5 \cdot CH_2CHO$ . Besitzt ausgesprochenen Hyacinthengeruch.  $d_{15^\circ}$  1,031 bis 1,052; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,5253 bis 1,5337; Siedep. 75° (5 mm); löslich in 3 Vol. 70 proz. Alkohols. Phenylacetaldehyd polymerisiert sich beim Stehen und ist im unverdünnten Zustand nur begrenzt haltbar, weshalb man ihn mit Alkoholen (z. B. Benzylalkohol oder Linalool) zu gleichen Teilen mischt.

**Phenyläthylalkohol,**  $C_6H_5 \cdot CH_2CH_2OH$ . Wichtiger Bestandteil des Rosenöls.  $d_{15^\circ}$  1,023 bis 1,027; inaktiv;  $n_{D20^\circ}$  1,530 bis 1,535; Siedep.

218 bis 220°; 93° (6 mm Druck); löslich in 2 Vol. 50 proz. Alkohols; Prüfung auf Chlor wie auf S. 793 beschrieben.

**Phenyllessigsäure**,  $C_6H_5 \cdot CH_2COOH$ . Blättchen vom Schmelzpt. 75 bis 77°; Siedep. 265 bis 266°; S.Z. 393 bis 412 = 95 bis 100%.

**Phenyllessigsäuremethylester**,  $C_6H_5 \cdot CH_2COOCH_3$ .  $d_{15}^{\circ}$  1,070 bis 1,073;  $n_{D20}^{\circ}$  1,504 bis 1,508; Siedep. 220°; Estergehalt 98 bis 100%; E.Z. 373,3 = 100%; löslich in 6 bis 7 Vol. 60 proz. und in 2 bis 3 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Phenyloxyd** siehe **Diphenylxyd**.

**Piperonal** siehe **Heliotropin**.

**Safrol**,  $C_{10}H_{10}O_2$ . Im Sassafras- und Campheröl enthalten.  $d_{15}^{\circ}$  1,105 bis 1,107; inaktiv;  $n_{D20}^{\circ}$  1,536 bis 1,540; Erstarrungspunkt etwa + 11°; Siedep. 233°, 91° (4 mm Druck); löslich in 10 Vol. 80 proz. und in 1 bis 3 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Salicylsäureamylester**, **Orchidée**, **Trèfle**,  $C_6H_4OH \cdot COOC_5H_{11}$ .  $d_{15}^{\circ}$  1,049 bis 1,055.  $\alpha_D$  schwach rechts, bis + 2°;  $n_{D20}^{\circ}$  1,505 bis 1,508; Siedepunkt 276 bis 277° (743 mm Druck), 151 bis 152° (15 mm Druck); Estergehalt 98 bis 100% (2 Stunden kochen!); E.Z. 269,2 = 100%; löslich in 3 Vol. 90 proz. Alkohols.

**Salicylsäuremethylester**, **Wintergrünöl**, **künstlich**,  $C_6H_4OH \cdot COOCH_3$ . Sehr verbreitet; der Ester ist in weit über 100 verschiedenen Pflanzen nachgewiesen worden. Hauptbestandteil des natürlichen Wintergrünöls und des Öls der Rinde von *Betula lenta*.  $d_{15}^{\circ}$  1,185 bis 1,190; inaktiv;  $n_{D20}^{\circ}$  1,535 bis 1,538; Siedep. 224°; Estergehalt 98 bis 100%; E.Z. 368,5 = 100% (2 Stunden kochen!); löslich in 6 bis 8 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Santalol**,  $C_{15}H_{24}O$ . Bestandteil des ostindischen Sandelholzöls; ist nicht einheitlich, sondern ein Gemisch zweier primärer Alkohole, die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol bezeichnet werden.  $d_{15}^{\circ}$  0,973 bis 0,982;  $\alpha_D$  - 14 bis - 24°;  $n_{D20}^{\circ}$  1,504 bis 1,509; bei 20° löslich in 3 bis 4 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Senföl**, **künstliches**, siehe S. 803.

**Skatol**,  **$\beta$ -Methylindol**,  $C_9H_9N$ . Im Zibet und im Holz von *Celtis reticulosa* enthalten. Weiße Blättchen von fäkalartigem Geruch, die bei 95° schmelzen und bei 265 bis 266° sieden. Pikrat, dunkelrote, glänzende Nadeln vom Schmelzpt. 172 bis 173°.

**Terpineol**,  $C_{10}H_{17}OH$ . Das Handelsprodukt ist ein Gemisch verschiedener isomerer Alkohole.  $d_{15}^{\circ}$  0,935 bis 0,940; inaktiv;  $n_{D20}^{\circ}$  1,479 bis 1,484; Siedep. 217 bis 219°; löslich in 3 bis 5 Vol. 60 proz. und in etwa 2 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Terpinylacetat**,  $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ .  $d_{15}^{\circ}$  0,954 bis 0,963; inaktiv;  $n_{D20}^{\circ}$  1,464 bis 1,466; Estergehalt 90 bis 95% und mehr (3 Stunden kochen mit großem Überschuß an Kali! auf 1,5 g Ester 40 ccm  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge); E.Z. 285,7 = 100%; Siedep. 90 bis 94° (5 mm Druck); löslich in etwa 5 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Thymol**, **Isopropyl-m-Kresol**,  $C_{10}H_{14}O$ . Hauptbestandteil des Thymian- und Ajowanöls. Monokline oder hexagonale Krystalle vom Schmelzpt. 50 bis 51,5°; löslich in weniger als 1 Teil 90 proz. Alkohols und in 2 Vol. Natronlauge. Erstarrungspunkt, bestimmt nach der

folgenden Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs V, 49 bis 50°. Etwa 10 g Thymol werden in einem Probierrohr, in dem sich ein Thermometer befindet, vorsichtig geschmolzen. Durch Eintauchen in Wasser von 44 bis 45° wird die Schmelze auf etwa 47° abgekühlt und darauf durch Rühren mit dem Thermometer, nötigenfalls durch Einimpfen eines kleinen Thymolkrystalls zum Erstarren gebracht. Der während des Erstarrens beobachtete höchste Stand des Thermometers ist der Erstarrungspunkt.

**Vanillin**,  $C_7H_7O_2CHO$ . Der riechende Bestandteil der Vanilleschoten. Farblose, oder schwach gelbliche, prismatische Nadeln, die bei 81 bis 82° schmelzen. In Alkohol, Äther usw. ist Vanillin leicht, ziemlich leicht in heißem und schwer in kaltem Wasser löslich. Bromphenylhydrazon, Schmelzp. 146°; Oxim, Schmelzp. 121 bis 122°.

Häufige Verfälschungen sind Acetanilid, Acetisoeugenol, Benzoesäure, Salicylsäure, Terpinhydrat und Zucker, die alle den Schmelzpunkt mehr oder weniger beeinflussen und die durch das abweichende Verhalten des Vanillins gegen Natronlauge, Natriumcarbonat, Bisulfitleuge sowie durch die verschiedene Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther leicht nachzuweisen sind.

**Wintergrünöl, künstlich, siehe Salicylsäuremethylester.**

**Yara-Yara** siehe Nerolin II.

**Zimtaldehyd**,  $C_6H_5 \cdot CH : CHCHO$ . Hauptbestandteil des Cassia- und Ceylon-Zimtöls. Im Handel befindet sich nur das durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd hergestellte Produkt.  $d_{15}^{\circ}$  1,054 bis 1,058; inaktiv;  $n_{D20}^{\circ}$  1,6194. Bei Luftdruck nicht ohne Zersetzung bei etwa 252° siedend. Siedep. im Vakuum 128 bis 130° (20 mm Druck), 118 bis 120° (10 mm Druck). Erstarrt bei starker Abkühlung zu einer festen, bei 7,5° wieder schmelzenden Masse; löslich in 7 Vol. 60 proz. und in 2 bis 3 Vol. 70 proz. Alkohols. Prüfung auf Chlor wie bei Benzaldehyd (siehe S. 793). Semicarbazon, Schmelzp. 208°.

**Zimtalkohol, Styron**,  $C_6H_5 \cdot CH : CHCH_2OH$ . Als Acetat im Cassiaöl, als Cinnamat im Storax und im Perubalsam enthalten. Feine, weiße, bei 32 bis 34° schmelzende Nadeln. Erstarrungspunkt (auf 25° abgekühlt) 30 bis 34°; geschmolzen (bei 35°), schwerer als Wasser; inaktiv; löslich in 4 bis 5 Vol. 50 proz. und in 2 Vol. 60 proz. Alkohols. Phenylurethan, Schmelzp. 90 bis 91,5°; Diphenylurethan, Schmelzp. 97 bis 98°.

**Zimtsäureäthylester, Äthylcinnamat**,  $C_6H_5CH : CHCH_2OOC_2H_5$ .  $d_{15}^{\circ}$  1,053 bis 1,055; inaktiv;  $n_{D20}^{\circ}$  1,559 bis 1,561; E.Z. 318,2 = 100%; löslich in 5 bis 7 Vol. 70 proz. Alkohols.

**Zimtsäurebenzylester, Benzylcinnamat**,  $C_{16}H_{14}O_2$ . Schmelzp. 32 bis 36°;  $d_{25}^{\circ}$  (im überschmolzenen Zustand) 1,106 bis 1,110; inaktiv; Estergehalt 98 bis 100%; E.Z. 235,3 = 100%; löslich in etwa 7 Vol. 90 proz. Alkohols, evtl. mit geringer Trübung.

**Zimtsäuremethylester, Methylcinnamat**,  $C_6H_5 \cdot CH : CHCH_2OOCH_3$ . Schmelzp. 34 bis 36°; Erstarrungspunkt (auf +30° abgekühlt) 32 bis 34°;  $d_{40}^{\circ}$  1,066 bis 1,069;  $n_{D40}^{\circ}$  1,563 bis 1,566; inaktiv; E.Z. 345,7 = 100%; löslich in 2 bis 4 Vol. proz. Alkohols.

**Zimtsäurezimester, Cinnamylcinnamat, Styrcin**,  $C_{18}H_{16}O_2$ . Schmelzp. 44°; E.Z. 274,5; schwer löslich in Alkohol.

# Chemische Präparate.

Von

Dr. J. Meßner und Dr. F. Stadlmayr,  
Chemiker im Hause E. Merck, Darmstadt.

## I. Lösungsmittel.<sup>1)</sup>

### Aceton.

(Dimethylketon, Propanon.)

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Molek.-Gew. 58,06.

Aceton ist eine im reinen Zustande farblose, leicht bewegliche, neutral reagierende Flüssigkeit, welche leicht entzündbar ist (Entflammungspunkt unter  $-10^\circ$ ) und mit leuchtender, nicht rußender Flamme verbrennt. Es hat einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch. Reines Aceton siedet bei 55 bis  $56^\circ$  und hat das spez. Gewicht 0,798.  $n_D^{15}$ : 1,3620.

Aceton löst sich in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Ölen. Spez. Gewicht von wässrigen Acetonlösungen siehe Herz, Knoch, Zeitschr. f. anorg. Chemie 45, 269 und Krug, Zeitschr. f. analyt. Chemie 32, 106; 1893.

Aceton erleidet unter dem Einfluß des Lichtes eine Veränderung, wobei es eine gelbe Farbe annimmt; solches Aceton ist nicht mehr indifferent gegen Kaliumpermanganatlösung (Chem.-Ztg. 34, 735; 1910). Unter dem Einfluß des Lichtes wird wässrige Acetonlösung in nicht völlig schließender Flasche zu Ameisensäure und Essigsäure oxydiert (Ciamician und Silber, Ber. 36, 1582; 1903).

**Erkennungsproben.** Zur Erkennung des Acetons verwendet man vielfach Farbenreaktionen, welche aber zumeist Gruppenreaktionen auf den Komplex  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$  darstellen und daher für Aceton allein nicht charakteristisch sind. Hierher gehört die rote Färbung, welche Aceton mit Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Alkali gibt (Legalische Reaktion). Versetzt man eine acetonhaltige Flüssigkeit mit einer frisch bereiteten alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium, so färbt sich dieselbe rot. Die Farbe geht bald in Gelb über. Setzt man dann

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr. Bei der Bearbeitung der Artikel: Aceton, Äthylalkohol, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff wurde die in der VI. Auflage von Dr. J. Meßner besorgte Bearbeitung benutzt.

überschüssige Essigsäure zu, so entsteht eine carminrote Färbung. Literaturzusammenstellung über diese Reaktion siehe E. Mercks Reagenzien - Verzeichnis, 4. Aufl., 1916, 241. Auch die zum Acetonnachweis vielfach benutzte Liebensch Jodoformreaktion gibt eine Reihe von organischen Verbindungen, z. B. Äthylalkohol, Acetaldehyd. Bezüglich der Ausführung dieser Reaktion wird auf die Gehaltsbestimmungsmethode S. 823 verwiesen. Nach Gunning (Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 147; 1885) kann eine Verwechslung bei der Jodoformprobe mit Alkohol und Aldehyd vermieden werden, wenn man, statt wie üblich Jod und Natronlauge, Jodtinktur und Ammoniak verwendet. Über andere Erkennungsreaktionen für Aceton siehe E. Mercks Reagenzien-Verzeichnis, 4. Aufl., 1916, S. 457.

**Reinheitsprüfung.** Aceton soll frei sein von nicht flüchtigen Stoffen; 25 ccm dürfen nach dem Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Blaues Lackmuspapier darf durch Aceton nicht gerötet werden. Beim Mischen von Aceton mit dem gleichen Volumen Wasser darf weder eine Trübung, noch Bildung einer öligen Schicht zu beobachten sein. Ein größerer Gehalt an höheren Homologen des Acetons (Acetonölen) würde auf diese Weise sich erkennbar machen.

Zu den Verunreinigungen, welche sehr häufig im Aceton angetroffen werden, gehören die *Aldehyde*. Um dieselben nachzuweisen, werden 10 ccm Aceton nach dem Verdünnen mit 10 ccm Wasser mit 2 ccm ammoniakalischer Silberlösung von folgender Zusammensetzung versetzt: 3 g kryst. Silbernitrat, 3 g Natriumhydroxyd, 20 g Ammoniaklösung vom spez. Gewicht 0,9 und 80 ccm Wasser. Wenn aldehydfreies Aceton vorliegt, zeigt die Mischung nach halbstündigem Stehen im Dunkeln kaum eine Veränderung, oder es ist höchstens eine sehr schwach bräunliche Färbung eingetreten. Schon bei geringem Aldehydgehalt tritt bald Braun- oder Schwarzfärbung ein. Die beschriebene Prüfung kann auch zur ungefähren Feststellung des Aldehydgehaltes benutzt werden. Nachdem die Mischung eine halbe Stunde lang im Dunkeln gestanden hat, gießt man die Flüssigkeit von dem reduzierten Silber ab und prüft mit einer verdünnten Lösung von möglichst heller Schwefelammoniumlösung, ob noch Silber vorhanden ist. Ist dies der Fall, so beträgt der Aldehydgehalt des Acetons weniger als 0,1%. Der Silberüberschuß zeigt sich durch einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung der Flüssigkeit an.

Zum Nachweis von Aldehyden bedient man sich auch des Schiffschens Reagens, d. i. eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung. Das farblose oder schwach gelblich gefärbte Reagens wird durch Spuren von Aldehyden violettrot gefärbt. Nach einigen Angaben, z. B. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1897, 375, sollte diese Reaktion auch für Ketone eigentümlich sein. Villiers und Fayolle (Compt. rend. 119, 75 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 34, 227; 1895) haben jedoch gefunden, daß absolut reines Aceton diese Reaktion nicht gibt. Manche reine Handelsorten von Aceton rufen zwar auch in entfärbter Fuchsinlösung Rotfärbung hervor, doch könnten die Genannten nachweisen, daß dieses

Verhalten durch geringe Mengen einer mit den ersten Anteilen flüchtigen Substanz bedingt wird. Eigene Versuche bestätigten vollkommen die Angaben von Villiers und Fayolle. Zur Erzielung eines sehr empfindlichen Reagens ist ein Überschuß von schwefliger Säure zu vermeiden.

**Prüfung auf Kaliumpermanganatlösung reduzierende Verunreinigungen.** Versetzt man 10 ccm Aceton mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so soll die Rosafärbung bei einer Temperatur von ca. 18° innerhalb 15 Minuten nicht vollständig verschwinden. Durch diese Probe wird auch Aldehyd nachgewiesen. Ein Aceton, welches 0,25 Vol.-% Aldehyd enthält, entfärbt Kaliumpermanganatlösung innerhalb 10 Minuten. Freie Mineralsäuren dürfen bei dieser Probe nicht zugegen sein, da unter diesen Umständen auch aldehydfreies Aceton Kaliumpermanganat entfärbt.

Minderwertige Qualitäten von Aceton enthalten zumeist Methylalkohol. Ein Verfahren, um Methylalkohol in Gegenwart von Aceton nachzuweisen, geben Knight und Lincoln an (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7, 837 bis 843 durch Chem. Centralblatt 1915, II, S. 1320). Die Lösung von 1 ccm Aceton in 5 ccm Wasser wird in einem weiten Reagenzglas mit 2,5 ccm 2proz. Kaliumpermanganatlösung und 0,2 ccm konz. Schwefelsäure gemischt und nach 3 Minuten mit 0,5 ccm gesättigter Oxalsäurelösung durchgeschüttelt. Werden sodann 1 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm Schiffisches Reagens hinzugefügt, so tritt innerhalb 3 Stunden Blau- oder Violettfärbung ein, wenn das Aceton Methylalkohol enthält.

Die quantitative Bestimmung des Methylalkohols in Aceton kann nach Babington (Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 243 durch Chem. Centralblatt 1907, I, 1641) erfolgen, wenn man denselben in seinen flüchtigen Borsäureester überführt und diesen, nachdem man ihn in eine Vorlage mit Glycerin und Wasser überdestilliert hat, mit  $\frac{1}{2}$ -Natronlauge und Phenolphthalein titriert.

Über die Bestimmung des Methylalkohols neben Aceton und ferner über die gleichzeitige Bestimmung von Furfurol, Aceton und Methylalkohol siehe Pringsheim und E. Kuhn (Zeitschr. f. angew. Chemie 32, 286; 1919).

Über die Bestimmung des Äthylalkohols bei Gegenwart von Aldehyd und Aceton und die gleichzeitige Bestimmung des letzteren siehe Hoepner (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 34, 453; 1917).

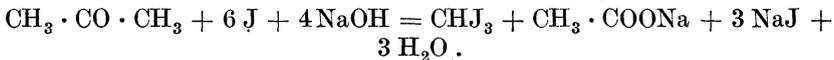
Da in neuerer Zeit als Acetonersatz Produkte im Handel erscheinen, welche Ester enthalten (siehe unter Acetonersatz), erscheint es angebracht, das Aceton auf verseifbare Beimengungen zu prüfen. Zu diesem Zwecke wird eine Mischung von 20 ccm Aceton, 30 ccm Wasser und 10 ccm n-Kalilauge eine Stunde lang im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und hierauf mit n-Salzsäure (Phenolphthalein als Indikator) titriert. Die erforderliche Säuremenge muß der angewendeten Laugenmenge entsprechen.

Der Nachweis von Wasser kann auf verschiedene Weise erfolgen. Entweder schüttelt man ca. 30 ccm Aceton in einer verschlossenen

Flasche mit geglühtem Kaliumcarbonat und beobachtet, ob dasselbe dabei feucht wird, oder man mischt 50 ccm Aceton mit dem gleichen Volumen Petroleumäther (Siedepunkt 40 bis 60°), wobei sich nicht zwei Schichten bilden dürfen. Sehr geringe Mengen von Wasser lassen sich noch nachweisen, wenn man Aceton mit 4 Raumteilen Petroleum schüttelt. Dabei darf weder eine Trübung noch Schichtenbildung eintreten.

Nach Henle (Ber. 53, 722; 1920) läßt sich noch 1% Wasser in Aceton mit einer Lösung von Aluminiumäthylat in Xylol deutlich nachweisen. Es ist jedoch zu beachten, daß Aceton überschüssiges unverändertes Äthylat als feine, weiße Trübung ausfällt. Diese Fällung geht auf Zusatz von Xylol oder einer größeren Menge der Reagenslösung sofort klar in Lösung, während das durch Wasser entstandene Aluminiumhydroxyd als Gallerte bestehen bleibt.

Gehaltsbestimmung. Krämer (Ber. 13, 1000; 1880) hat eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Acetons im Methylalkohol ausgearbeitet, die sich auch zur Gehaltsbestimmung des Acetons verwenden läßt. Dieselbe basiert auf der Jodoformreaktion von Lieben, welche nach folgender Gleichung verläuft:



Nach Krämer wird das erhaltene Jodoform gewogen. 3,9377 g Jodoform entsprechen 0,5806 g Aceton. Betreffs näherer Angaben über die Ausführung sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Messinger (Ber. 21, 3366; 1888) hat diese gewichtsanalytische Bestimmungsmethode in ein titrimetrisches Verfahren umgewandelt, welches vor ersterer den Vorzug verdient. Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Etwa 4 g Aceton werden in einem Kölbchen, welches 20 bis 30 ccm Wasser enthält, genau abgewogen. Die Lösung wird sodann in einen Meßkolben von 1000 ccm Inhalt übergespült und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden in einer Glasstöpselflasche von ca. 250 ccm Inhalt mit 50 ccm n-Kalilauge und 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung versetzt. Die Mischung bleibt unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde stehen. Nach Zusatz von 50 ccm n-Salzsäure wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator titriert. Nebenbei wird ein etwaiger Jodverbrauch der Reagenzien durch einen blinden Versuch mit den gleichen Mengen der Reagenzien ermittelt.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,0009676 (log. 0,98570 — 4) g Aceton.

Eine Bestimmungsmethode, welche vor der von Krämer-Messinger den Vorzug haben soll, daß die Resultate durch die Anwesenheit von Äthyl- oder Methylalkohol nicht beeinträchtigt werden, haben Robineau und Rollin (Moniteur scientifique 7, 272 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 33, 87; 1894) angegeben. Während nach der Krämer-Messinger-Methode mit Jod und Natronlauge gearbeitet wird, erzeugen Robineau und Rollin das Jod aus einer alkalischen Lösung von Jodkalium durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium. Der

Wirkungswert der Hypochloritlösung, welcher bei jeder Versuchsreihe von neuem festgestellt werden muß, wird mit reinem, aus der Bisulfithydratverbindung dargestelltem Aceton ermittelt.

Squibb (Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 1068 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 37, 696; 1898) hat die Methode von Robineau und Rollin für technische Zwecke etwas modifiziert, und er konnte hinsichtlich des Einflusses, welchen gleichzeitig vorhandener Äthylalkohol auf die Genauigkeit der Bestimmung ausübt, die Angaben der Genannten, daß der Alkohol die Bestimmung nicht beeinträchtigt, bestätigen.

Kebler (Amer. Journ. Pharm. 69, 65 und Pharm. Journ. 58, 161 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 49, 453; 1910) hat eine Modifikation der Squibbschen Methode vorgeschlagen. Nach seinen Angaben wird die Bestimmung in folgender Weise ausgeführt: 20 ccm der alkalischen Jodkaliumlösung versetzt man mit 10 ccm einer 1- bis 2proz. wässrigen Acetonlösung und fügt Natriumhypochloritlösung im Überschuß hinzu. Nach gutem Durchschütteln und Ansäuern mit Salzsäure läßt man einen Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zufließen, gibt nach wenigen Minuten Stärkelösung hinzu und titriert den Überschuß an Natriumthiosulfat zurück. Da die Natriumhypochloritlösung auf die Thiosulfatlösung eingestellt ist, so läßt sich das durch das Hypochlorit in Freiheit gesetzte Jod leicht berechnen, und dieses mit 0,07612 multipliziert, ergibt den Gehalt an Aceton. Die erforderlichen Lösungen haben folgende Zusammensetzung:

1. 257 g reines Natriumhydroxyd in 1 l Wasser gelöst.
2. 250 g Kaliumjodid löst man in 1 l Wasser und fügt 850 ccm der Lösung 1 hinzu.
3. Zu 1 l einer wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, welche etwa 2,6% wirksames Chlor enthält, setzt man 25 ccm der Lösung 1.

Allan J. Field (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 10, 552 durch Chem. Centralbl. 1918, II, S. 1081) fand, daß das von Kebler abgeänderte Verfahren von Robineau und Rollin die besten Werte gab.

Eine Acetonbestimmungsmethode mit Mercurisulfat hat Denigès (Compt. rend. 127, 963 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 416; 1901) ausgearbeitet. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft des Acetons, mit Mercurisulfat eine sehr schwerlösliche Verbindung, Mercuriacetonsulfat von der Zusammensetzung  $[2 \text{HgSO}_4 \cdot 3 \text{HgO}]_3 \cdot [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_4$ , zu bilden. Da andere Ketone analoge Verbindungen mit Mercurisulfat geben, werden dieselben mitbestimmt. Das Fällungsreagens wird erhalten durch Auflösen von 5 g Quecksilberoxyd in der noch warmen Mischung von 100 ccm Wasser und 20 ccm Schwefelsäure. Die Bestimmung nach dieser Methode kann sowohl auf gewichtsanalytischem wie auf volumetrischem Wege erfolgen. 25 ccm Quecksilberreagens werden in einer ziemlich starken Flasche mit 25 ccm Acetonlösung, deren Acetonmenge 50 mg nicht übersteigen soll, gut gemischt und hierauf bei geschlossener Flasche 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade erwärmt. Bemerkenswert wird, daß methylalkoholische Acetonlösungen durch Verdünnen auf einen Alkoholgehalt von 10%, äthylalkoholische auf

einen solchen von 1% zu bringen sind. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Multipliziert man das Gewicht des Niederschlages mit 0,05862, so erhält man die Menge Aceton, welche in 25 ccm der angewendeten Lösung enthalten ist. Soll die Bestimmung auf volumetrischem Wege erfolgen, so bringt man den Inhalt der Flasche, welche die Fällung enthält, auf 100 ccm, filtriert und versetzt 20 ccm des Filtrats mit 15 ccm Ammoniaklösung, 50 bis 60 ccm Wasser und 10 ccm einer Cyankaliumlösung, welcher 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung äquivalent sind. Die Stellung auf letztere geschieht in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumjodid. Man gibt einige Tropfen Kaliumjodidlösung hinzu und titriert mit der Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübung. Bezeichnet man mit  $n$  die verbrauchte Menge Silbernitratlösung und mit  $x$  die Menge Aceton in 1 l der zu untersuchenden Acetonlösung, so ist:

$$x = (n - 0,4) 0,3 \text{ g.}$$

Über die Bestimmung des Acetons in Rohacetonen hat Gunnar Heikel (Chem.-Ztg. 32, 75; 1908) Untersuchungen angestellt. Die Methoden von Krämer-Messinger und Denigès sind nur für reines Aceton brauchbar, da einerseits außer Aceton noch andere organische Verbindungen Jodoform und andererseits auch andere Ketone mit Mercurisulfat Niederschläge geben. So erhält man denn auch bei der Analyse der bei der Acetonfabrikation erhaltenen unreinen Produkte nach den beiden Methoden sehr verschiedene Werte. Durch Kombination beider Methoden gelang es Heikel, einigermaßen richtige Werte für derartige unreine Produkte zu erhalten. Bezüglich der Einzelheiten dieser Methode wird auf die Originalarbeit verwiesen.

#### Besondere Vorschriften für die Acetonuntersuchung.

In Deutschland und Österreich werden an Aceton, welches für die Fabrikation des Nitrocellulosepulvers Verwendung findet, folgende Anforderungen gestellt:

1. Das Aceton soll klar und wasserhell sein.
2. Es muß sich mit destilliertem Wasser in jedem Verhältnisse mischen lassen, und diese Mischung darf weder sofort, noch nach längerem Stehen weder eine Trübung, noch einen Niederschlag zeigen.
3. Es muß vollkommen neutral sein.
4. Das Aceton soll bei 15 C° mit dem Gewichtsthermoalkoholometer (Apparat von G. H. Schulze, Berlin) gemessen, mindestens 98,5% zeigen.
5. Es darf nicht mehr als 0,1% Aldehyd enthalten (siehe S. 821).
6. Bei der Gehaltsbestimmung nach der Methode von Messinger (siehe S. 823) sollen mindestens 98% reines Aceton gefunden werden.
7. Bei einem Destillationsversuch sollen bei 58° mindestens 95% übergehen.

Die englische Regierung verlangt, daß das zur Pulverfabrikation dienende Aceton folgenden Anforderungen genügt:

1. Aceton darf bei 60° F nicht mehr als 0,800 spez. Gewicht haben. Beim Mischen mit Wasser darf es keine Trübung zeigen und nach dem Verdampfen bei 138° F keinen Rückstand hinterlassen. Bei der Destillation müssen  $\frac{4}{5}$  Volumteile bei einer Temperatur von nicht über 138° F überdestillieren. Der Rückstand bei dieser Destillation darf außer Aceton keinen Bestandteil enthalten, der nicht ein von der Acetondarstellung herrührendes Nebenprodukt ist.

2. Wird 1 ccm einer  $\frac{1}{10}$ proz. Kaliumpermanganatlösung zu 100 ccm Aceton hinzugefügt, so muß die charakteristische Färbung während 30 Minuten bestehen bleiben.

3. Die Acidität darf, nach folgender Methode ermittelt, nicht mehr als 0,005% Säure, als Essigsäure berechnet, betragen: 50 ccm Aceton werden mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnt und nach Zusatz von 2 ccm Phenolphthaleinlösung (1 g zu 1000 ccm 50proz. Alkohols) mit  $\frac{n}{100}$ -Natronlauge titriert (1 ccm = 0,0006 g Essigsäure).

Über die für die Zollabfertigung in Deutschland maßgebenden amtlichen Vorschriften, betreffend Unterscheidung des Acetons von Acetonöl, ferner des gereinigten vom rohen Aceton siehe Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, Amtliche Verordnungen und Erlasse, 12; 1911.

#### Acetonöle.

Bei der Acetongewinnung werden außer reinem, über 99proz. Aceton noch folgende Nebenprodukte erhalten:

1. Die sog. „Ketone“, hauptsächlich aus Methyläthylketon bestehend. Siedep. etwa 65 bis 75° C. Spez. Gewicht 0,811 bis 0,815. Gereinigtes Methyläthylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Molek.-Gewicht 72,06, siedet zwischen 72° und 74° und hat das spez. Gewicht 0,837. Methyläthylketon löst sich nicht wie Aceton in dem gleichen Volumen Wasser. Werden 5 ccm Methyläthylketon mit 5 ccm Wasser geschüttelt, so vergrößert sich das Volumen der wässrigen Schicht um ca. 2,5 ccm. Das Volumen der spezifisch leichteren Schicht beträgt dann etwa 2,5 ccm. Methyläthylketon kann ebenso nach der Methode von Messinger (siehe S. 823) quantitativ bestimmt werden wie Aceton.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,001201 ( $\log = 0,07954 - 3$ ) g  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

2. Leichtes Acetonöl, Siedep. etwa 75 bis 130° C. Spez. Gewicht 0,82 bis 0,83, enthaltend Methylpropylketon und Methylbutylketon.

3. Schweres Acetonöl, Siedep. etwa 130 bis 250° C. Spez. Gewicht 0,88 bis 0,89.

Alle Acetonöle geben mit Jod und Natronlauge intensive Jodoformabscheidung.

Eine Anleitung zur Untersuchung von Rücklauf-Aceton, ausgearbeitet von der Technischen Prüfungsstelle, ist in der Zeitschr. f. analyt. Chemie 49, Amtliche Verordnungen und Erlasse, 51; 1910, wiedergegeben.

#### Acetonersatz.

Bereits vor dem Kriege wurde ein Acetonersatz in den Handel gebracht (Piest, Chem.-Ztg. 37, 299; 1913), dessen Preis etwa um die Hälfte niedriger war als der des Acetons. Dieser Acetonersatz war

eine klare, wasserhelle, neutrale Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,915 bei 15° C. Der Destillationsversuch ergab folgendes Resultat:

zwischen 51 und 53°	18 bis 22 ccm	zwischen 55 und 60°	10 bis 11 ccm
„ 53 „ 54°	34 „ 36 „	„ 60 „ 75°	5 „ 4 „
„ 54 „ 55°	30 „ 25 „	über 75°	3 „ 2 „

Wurde dieser Acetonersatz mit alkoholischer n-Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht und die Mischung mit n-Salzsäure titriert, so ergab sich für 1 g Acetonersatz ein Verbrauch von 11,5 ccm n-Kalilauge. Wurden 5 g Acetonersatz mit 20 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser im Dampfstrom destilliert, so wurde ein Destillat erhalten, zu dessen Neutralisation 11 ccm n-Kalilauge erforderlich waren.

Eigene Untersuchungen, die an Acetonersatzprodukten, welche sich während der letzten Jahre im Handel befanden, vorgenommen wurden, ergaben folgende Resultate:

a)  $D_{15}^{\circ} = 0,877$ .

Siedep.: 56 bis 64° (etwa ein Drittel destilliert zwischen 56 und 58°).

Esterzahl: 370.

Das Produkt reagierte mit Schiffchem Reagens und gab bei der Prüfung auf Aldehyd mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sofort beträchtliche Abscheidung eines Niederschlages.

5 ccm des Produktes gaben mit 5 ccm Wasser eine klare Lösung.

Die Acetonbestimmung nach der Methode von Messinger ergab einen Jodverbrauch, welcher 27 bis 28% Aceton entsprechen würde.

b)  $D_{15}^{\circ} = 0,906$ .

Siedep.: 53 bis 59° (etwa 60% zwischen 53 und 55°).

Esterzahl: 577.

Das Produkt löste sich in dem gleichen Volumen Wasser.

Die Acetonbestimmung nach der Methode von Messinger ergab einen Jodverbrauch, welcher 5,34 und 5,15% Aceton entsprechen würde.

Wesentlichster Bestandteil: Essigsäuremethylester.

### Acetylentetrachlorid

siehe unter „Halogensubstitutionsprodukte des Äthans und Äthylens“ S. 835.

### Äthyläther

siehe unter „Pharmazeutische Präparate“ S. 1081.

### Äthylalkohol.

$C_2H_5 \cdot OH$ . Molek.-Gew. 46,06.

Für die Technik kommen zwei Sorten von Äthylalkohol in Betracht, nämlich der sog. absolute Alkohol und der Feinsprit, aus welchem letzterem die verschiedenen Mischungen mit Wasser, wie z. B. der 85,6 bis 87,2proz. Spiritus und der 60- bis 61proz. Spiritus dilutus des Deutschen Arzneibuches bereitet werden. Die qualitative Prüfung der beiden genannten Hauptsorten des Handels kann ohne Rücksicht auf die geringe Verschiedenheit des Alkoholgehaltes in gleicher Weise vorgenommen werden. Die unten angegebenen Prüfungsvorschriften gelten also sowohl

für den Alkohol absolutus als auch für den Feinsprit und seine etwaigen Verdünnungen mit Wasser.

Der absolute Alkohol ist eine klare, farblose, neutrale, bei 78° siedende Flüssigkeit. Von einer guten Handelsware kann man verlangen, daß sie nicht unter 99,11 Gew.-% Alkohol enthält, daß sie also dementsprechend ein spez. Gewicht von nicht über 0,797 aufweist. Eine Garantie für volle 100% kann niemals gegeben werden, da der 100proz. Alkohol äußerst hygroskopisch ist. Vollkommen wasserfreier Äthylalkohol hat das spez. Gewicht 0,7933.

Der Feinsprit unterscheidet sich in seinem Äußeren in nichts vom absoluten Alkohol. Man verlangt von ihm, daß er mindestens 94,38 Gew.-% Alkohol enthält und dementsprechend ein spez. Gewicht von nicht über 0,811 besitzt.

**Reinheitsprüfung.** Fuselöle: Mischt man in einem Erlenmeyerkölbchen 10 ccm Alkohol mit 30 ccm Wasser, so soll keine Färbung oder Trübung, auch kein fremdartiger Geruch bemerkbar sein. — Besonders leicht erkennbar sind für den etwas geübten Praktiker Spuren von Fuselöl, wenn er einige Tropfen des Alkohols zwischen den Händen verreibt und nach dem Verdunsten des Alkohols den Geruch nach Fuselölen wahrzunehmen sucht. — Zu einer Mischung von 5 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser fügt man 25 bis 30 Tropfen einer 1proz. alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd und 20 ccm konz. Schwefelsäure. Fuselölfreier Alkohol zeigt bei dieser Prüfung nach dem Erkalten der Mischung eine citronengelbe Färbung. Sind nur Spuren von Fuselöl vorhanden, so zeigt die Mischung im durchfallenden Lichte eine gelbe, im reflektierten Lichte eine rötliche Farbe. Auf keinen Fall darf sie eine rötliche oder rote Farbe aufweisen. Komarowskys Reaktion (Chem.-Ztg. 27, 807, 1087; 1903; siehe auch Kreis, Chem.-Ztg. 31, 999; 1907). Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung des Fuselöles in Alkohol benutzt werden. Anstatt Salicylaldehydlösung läßt sich auch eine alkoholische Furfurollösung (1 : 1000) verwenden. — Wird eine Mischung von 10 ccm Alkohol und 0,2 ccm 15proz. Kalilauge auf dem Wasserbade auf 1 ccm eingedampft, so darf nach Übersättigung mit verdünnter Schwefelsäure kein Geruch nach Fuselöl bemerkbar sein. Weitere Reaktionen zum Nachweis von Fuselöl im Alkohol siehe Mercks Reag.-Verz., 4. Aufl., 1916, S. 464. Über die Bestimmung des Fuselöles siehe auch die Abschnitte „Spiritus“ und „Branntweine und Liköre“ in Bd. IV dieses Werkes.

Aceton: Schüttelt man eine Mischung von 2 ccm Alkohol, 6 ccm Barytwasser und 6 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 20) eine Minute lang und filtriert, so darf sich das Filtrat auf Zusatz von Schwefelammoniumlösung nicht dunkel färben. Über Fröhners Hydroxylaminreaktion zum Nachweis von Aceton siehe Pharmaz. Centralhalle 48, 620; 1907. Über die Bestimmung des Acetons in Äthylalkohol siehe Zetzsche (Pharmaz. Centralhalle 44, 505; 1903). Das Deutsche Arzneibuch V. läßt Spiritus in folgender Weise auf Aceton prüfen: 5 ccm Alkohol werden in einem 50 ccm fassenden Kölbchen, welches mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen, ungefähr 75 cm langen Glas-

rohr und einer Vorlage verbunden ist, mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt, bis etwa 1 ccm Destillat übergegangen ist. Auf Zusatz der gleichen Menge Natronlauge und 5 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung darf eine Rotfärbung, die nach dem vorsichtigen Übersättigen der Flüssigkeit mit Essigsäure in Violett übergeht, nicht auftreten.

Aldehyd: Eine Mischung von 10 ccm Äthylalkohol, 10 ccm Wasser und 2 ccm ammoniakalischer Silberlösung (10 ccm Silbernitratlösung 1 : 20 und 5 ccm Ammoniaklösung 0,96) darf sich bei Lichtabschluß innerhalb 15 Stunden weder färben noch trüben.

Die rote Farbe einer Mischung von 10 ccm Äthylalkohol und 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) darf innerhalb 10 Minuten bei 20° nicht in Gelb übergehen.

Über den Nachweis von Aldehyd mit m-Phenylendiaminchlorhydrat siehe Windisch (Zeitschr. f. Spiritusind. 9, 519; 1886) und mit Nebelers Reagens Windisch (Zeitschr. f. Spiritusind. 10, 88; 1887).

Über die colorimetrische Bestimmung von Acetaldehyd in Äthylalkohol mit schwefligsaurer Fuchsinlösung siehe Paul (Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 648; 1896).

Über die Bestimmung des Äthylalkohols bei Gegenwart von Aldehyd und Aceton und die gleichzeitige Bestimmung des letzteren siehe Hoepner (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 34, 453; 1917).

Furfurol: Eine Mischung von 10 ccm Alkohol, 5 Tropfen 30proz. Essigsäure und 1 Tropfen möglichst farblosem Anilin soll sich im Laufe einer Stunde nicht rot färben.

Melassespiritus: Schichtet man 5 ccm Alkohol über 5 ccm konz. Schwefelsäure, so darf sich innerhalb einer Stunde an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten kein rosaroter Ring bilden (Vitalische Probe). Savallesche Probe: Reiner Äthylalkohol darf sich beim Aufkochen mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure nicht deutlich färben.

Metalle und Gerbstoffe: Gibt man zu 10 ccm Alkohol 1 ccm 10proz. Ammoniaklösung oder 5 ccm Schwefelwasserstoffwasser, so darf keine Färbung auftreten.

Nicht flüchtige Verunreinigungen: Verdampft man 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbade, so darf nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterbleiben.

Säuregehalt: Reiner Alkohol soll gegen Lackmuspapier neutral reagieren. Bei saurer Reaktion wird der Säuregehalt durch Titration mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein ermittelt.

Wasser: Henle (Ber. 53, 719; 1920) empfiehlt eine Lösung von Aluminiumäthylat in Xylol zum Nachweis von Wasser in absolutem Alkohol. Je nach der Menge des vorhandenen Wassers fällt sofort oder nach einigen Sekunden eine voluminöse Gallerte von Aluminiumhydroxyd aus. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich. Etwas weniger streng ist die Prüfung mit entwässertem Kupfersulfat oder mit Paraffinöl. Wasserhaltiger Alkohol entwickelt mit Calciumcarbid Acetylen.

Äther und Benzol: Über die Bestimmung von Äther und Benzol in Alkohol siehe Wolf (Chem.-Ztg. 34, 1193, 1281; 1910), ferner Cox,

Bestimmung kleiner Mengen von Äthyläther in Äthylalkohol (Analyst **44**, 26 durch Chem. Centralblatt **1919**, II, 894). Über die Bestimmung von kleinen Mengen Benzol in Äthylalkohol siehe Babbington und Tingle (Referat in Schweiz. Apoth.-Ztg. **58**, 6; 1920 oder Pharm. Centralh. **62**, 68; 1921).

Schwefelkohlenstoff: Über die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol siehe Chem.-Ztg. **21**, 487, 510; 1897.

Methylalkohol: Wenn die Prüfung auf Aceton negativ ausgefallen ist, kann man annehmen, daß der zu untersuchende Alkohol keinen rohen Holzgeist enthält. Da aber vor einigen Jahren unter den Namen Spritol, Spiritogen usw. Spiritusersatzpräparate im Handel aufgetaucht sind, die aus reinem Methylalkohol bestanden, also kein Aceton enthielten, so ist die Untersuchung auf Methylalkohol in Anbetracht der Giftigkeit desselben dringend geboten. Die meisten Methoden zum Nachweis des Methylalkohols beruhen auf der Oxydation desselben zu Formaldehyd und Identifizierung des letzteren. Sehr empfehlenswert ist das von Fendler und Mannich (Zeitschr. f. analyt. Chemie **48**, 310; 1909 oder Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1607; 1905) angegebene Verfahren, welches den Nachweis sehr geringer Mengen Methylalkohol in zuverlässiger Weise gestattet. Dasselbe ist auch nach dem Preuß. Ministerialerlaß betreffend den Nachweis von Holzgeist in branntweinhaltigen Arzneimitteln vom 20. Juni 1905 für diesen Zweck vorgeschrieben (Rundschreiben des Reichskanzlers [Reichsschatzamt] betr. Verfälschung der zur Ausfuhr gegen Steuervergütung bestimmten Branntweinerzeugnisse durch Methylalkohol vom 28. April 1911, II, S. 4739; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **1911**, Gesetze und Verordnungen 360). Zur Ausführung werden 10 ccm des zu prüfenden Alkohols in einem Kölbchen von etwa 50 ccm Inhalt, auf welches ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr mittels eines durchbohrten Gummistopfens aufgesetzt wird, sehr langsam mit kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Man leitet die Destillation so, daß in 4 bis 5 Minuten 1 ccm übergeht, und unterbricht sodann die Destillation. Nachdem man das Destillat mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure (20 proz.) versetzt hat, trägt man unter guter Kühlung 1 g sehr fein zerriebenes Kaliumpermanganat in kleinen Mengen ein. Nachdem die Violettfärbung der letzten Portion verschwunden ist, filtriert man durch ein kleines, trockenes Filter in ein Reagensglas, erhitzt das meist rötlich gefärbte Filtrat 20 bis 30 Sekunden bis zum schwachen Sieden, kühlt sodann ab und mischt 1 ccm der nun farblosen Flüssigkeit in einem Reagensglase unter gutem Kühlen mit 5 ccm konz. Schwefelsäure. Zu der abgekühlten Mischung werden hierauf 2,5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0,2 g Morphinsulfat<sup>1)</sup> in 10 ccm konz. Schwefel-

<sup>1)</sup> Das Reichsgesundheitsamt hatte sich, da den chemischen Laboratorien der Bezug von Morphin durch das Opiumgesetz vom 20. Dezember 1920 erschwert wurde, die Aufgabe gestellt, einen vollwertigen Ersatz des Morphins als Hilfsmittel in der chemischen Analyse zu suchen. Nach den Untersuchungen von Pfyl, Reif und Hanner (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **42**, 218; 1921 und Chem.-Ztg. **45**, 1220; 1921 oder Pharm. Zentralh. **63**, 193;

säure gefügt. Man läßt nun bei Zimmertemperatur 20 Minuten lang stehen. Enthielt der untersuchte Alkohol mehr als 0,5% Methylalkohol, so ist die Mischung intensiv violett bis rotviolett gefärbt. Gelbliche oder bräunliche Färbungen bleiben unberücksichtigt.

Über das verbesserte Verfahren zum Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol nach Denigès siehe Journ. Ind. Eng. Chem. 1921, 543 durch Chem.-Techn. Wochenschrift 5, 323; 1921 und ferner über den Nachweis mit Resorcin-Schwefelsäure Cohn (Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 31, 427; 1921).

Weitere Reaktionen zum Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol siehe Mercks Reag.-Verz., 4. Aufl., 1916, S. 468.

Methoden zur Bestimmung des Methylalkohols neben Äthylalkohol. Ein Verfahren, welches auf der Oxydation der beiden Alkohole durch Chromsäure beruht, ist von König (Chem.-Ztg. 36, 1025; 1912; daselbst auch Zusammenstellung der Literatur über die bereits bekannten Methoden) ausgearbeitet worden. Äthylalkohol wird durch Chromsäure zu Essigsäure, Methylalkohol zu Kohlendioxyd oxydiert; letzteres wird gewogen. Über die Ausführung siehe Artikel „Methylalkohol“ S. 841. Siehe auch Meyerfeld (Chem.-Ztg. 37, 649; 1913).

Nach der Methode von Wirthle (Chem.-Ztg. 36, 700; 1912) werden die Alkohole in die Alkyljodide übergeführt und aus dem absoluten und spez. Gewicht, dem Siedepunkt und der Verseifungszahl des Gemisches das Verhältnis des Methylalkohols zum Äthylalkohol ermittelt.

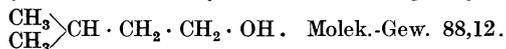
Über die Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol nach dem colorimetrischen Verfahren von Denigès siehe Simmonds (Analyst 37, 16 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 237; 1913).

**Gehaltsbestimmung.** Die Feststellung des Alkoholgehaltes geschieht fast ausschließlich mit Hilfe des spez. Gewichtes unter Benützung der Alkoholtabellen von Windisch. Sollte ausnahmsweise eine quantitative Bestimmung auf chemischem Wege vorgenommen werden, so verfährt man am besten nach der von Blank und Finkenbeiner (Ber. 39, 1326; 1906) für Methylalkohol angegebenen Methode, die sich recht gut auch zur Bestimmung des Äthylalkohols eignet. Zu diesem Zwecke versetzt man den mit Wasser stark verdünnten Alkohol mit  $\frac{1}{10}$ -Kaliumbichromatlösung im Überschuß, sowie mit Schwefelsäure, läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriert nach Zugabe von Kaliumjodid mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat zurück. ( $C_2H_6O + O_2 = C_2H_4O_2 + H_2O$ .)

### Amylacetat

siehe unter „Pharmazeutische Präparate“ S. 1114.

1922) sind Guajakol, Apomorphin und Gallussäure dafür besonders geeignet. Die Genannten haben für diese drei Reagenzien eine Ausführungsform der Probe auf Methylalkohol ausgearbeitet, die unter Benutzung von Uhrgläsern charakteristische eindeutige Färbungen sowie bleibende Niederschläge liefert. Die Reaktionen sind von großer Empfindlichkeit. Siehe auch Wolff (Chem.-Ztg. 43, 555; 1919), welcher statt morphinhaltiger Schwefelsäure, apomorphinhaltige empfiehlt.

**Amylalkohol.****Isoamylalkohol. Isobutylcarbinol. Gärungsamylalkohol.**

Der Amylalkohol des Handels, ein Nebenprodukt der alkoholischen Gärung (Fuselöl), besteht hauptsächlich aus Isobutylcarbinol und enthält wechselnde Mengen von optisch aktivem Amylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (Sekundärbutylcarbinol).



Nach Marckwaldt (Ber. 34, 479; 1901) schwankt das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  des käuflichen Amylalkohols zwischen  $-0,8^\circ$  und  $-1,3^\circ$  ( $l = 1$ ), entsprechend einem Gehalte von 16,5 bis 27% aktivem Amylalkohol. Die Mengenverhältnisse, in denen die beiden Amylalkohole nebeneinander vorkommen, sind je nach dem Ausgangsprodukt verschieden. Amylalkohol aus Melassefuselöl hat einen beträchtlich höheren Gehalt an aktivem Amylalkohol.

Der rohe Gärungsamylalkohol hat das spez. Gewicht von ungefähr 0,83 und destilliert zwischen  $90$  und  $135^\circ$ . Gereinigter Amylalkohol siedet zwischen  $129$  und  $131^\circ$ . Das spez. Gewicht desselben liegt zwischen  $0,814$  und  $0,816$ .

Siedepunkt des reinen, von Sekundärbutylcarbinol freiem Isobutylcarbinols:  $131^\circ$ .  $D_4^{20} = 0,823$ . Optisch inaktiv. Isobutylcarbinol löst sich bei  $13$  bis  $14^\circ$  in ca. 50 Teilen Wasser.

Siedepunkt des reinen Sekundärbutylcarbinols:  $128^\circ$ .  $D_4^{20} = 0,816$ . Sekundärbutylcarbinol dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links.  $[\alpha]_D^{20} = -5,90$ .

**Erkennungsproben.** Beim Erhitzen von Amylalkohol mit konz. Essigsäure und konz. Schwefelsäure entwickelt sich der charakteristische Geruch des Amylacetats.

Amylalkohol gibt mit konz. Schwefelsäure und alkoholischer Furfurollösung (1 : 1000) oder alkoholischer Lösung von Salicylaldehyd (1 : 100) rote Färbungen (Komarowskys Reaktion, Chem.-Ztg. 27, 807, 1086; 1903).

**Untersuchung des Amylalkohols.** Die Prüfung des rohen Amylalkohols erstreckt sich hauptsächlich auf den Nachweis von Äthylalkohol und Wasser. Werden je 20 ccm Amylalkohol und gesättigte Kochsalzlösung in einem Schüttelzylinder kräftig durchgeschüttelt, so darf die dabei eintretende Volumverminderung des Amylalkohols 10% betragen. Siehe auch Fausten und Bengs, Zur Beurteilung des Fuselöls (Chem.-Ztg. 33, 1057; 1909).

Nach Utz (Zeitschr. f. analyt. Chemie 49, 453; 1910) eignet sich die Bestimmung des Brechungsindex zum raschen Nachweis von Äthylalkohol. Auch ein Gehalt von Petroleum läßt sich mittels des Refraktometers leicht nachweisen. Äthylalkohol erniedrigt den Brechungsindex des Amylalkohols, Petroleum erhöht denselben. Brechungsvermögen des Gärungsamylalkohols:  $n_D^{14,6} = 1,4096$ . Über die Bestimmung des Alkoholgehaltes in Fuselölen siehe Peters (Pharmaz. Centralhalle 46, 563; 1905).

Über die Prüfung von Amylalkohol auf Benzin siehe Wolf und Rosumoff (Farben-Ztg. 18, 2642; 1913), ferner Hämmermann (Farben-Ztg. ebenda S. 2594).

Über die Prüfung des Fuselöles siehe auch Abschnitt „Spiritus“ in Bd. IV dieses Werkes.

Gereinigte Sorten von Amylalkohol werden auf organische Verunreinigungen (Furfurol usw.) in folgender Weise geprüft: Man schüttelt 5 ccm Amylalkohol mit 5 ccm konz. Schwefelsäure; die Mischung darf sich höchstens schwach gelblich oder rötlich färben. Beim Schütteln von 5 ccm Amylalkohol mit 5 ccm Kalilauge (1,3) darf sich der Amylalkohol nicht färben.

Reiner Amylalkohol (10 ccm) darf nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. 5 ccm Amylalkohol sollen sich in 20 ccm Petroleum klar lösen (Wasser).

Amylalkohol, welcher zur Fettbestimmung nach Gerber verwendet wird, soll folgender Prüfung entsprechen. 1 ccm Amylalkohol im Butyrometer (Gerber) mit 10 ccm konz. Schwefelsäure (1,820 bis 1,825) und 11 ccm Wasser geschüttelt, sodann 2 bis 3 Minuten zentrifugiert und hierauf 24 Stunden stehengelassen, darf keine ölige Ausscheidung geben.

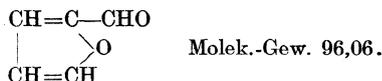
### Benzin

siehe dieser Band, S. 361.

### Benzol

siehe dieser Band, S. 222.

### Furfurol.

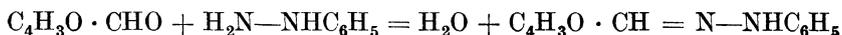


Furfurol ist frisch destilliert, eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft und besonders im Licht rasch dunkel färbt. Siedep. 160°. Spez. Gewicht 20°/4°: 1,159. Furfurol löst sich in etwa 11 Teilen Wasser.

**Erkennungsproben.** Furfurol gibt mit einer Lösung von Anilin in Essigsäure Rotfärbung (Schiffs Reaktion).

Beim Schütteln von 5 ccm Sesamöl mit einem Tropfen Furfurol und 10 ccm rauchender Salzsäure färbt sich letztere intensiv rot (Baudouinsche Reaktion).

**Gehaltsbestimmung.** Nach Tollens (Günther, de Chalmot und Tollens, Ber. 24, 3580; 1891) durch Fällen des Furfurols mit Phenylhydrazin gemäß der Gleichung:



und Wägen des bei 50° getrockneten Hydrazons. Wegen der leichten Zersetzlichkeit empfehlen Pringsheim und Kuhn (Zeitschr. f. angew. Chemie 32, 287; 1919) das auf einem Goochtiigel gesammelte Hydrazon

im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zu trocknen, wobei man vor-  
teilhaft in den oberen Raum des Exsiccators in einer Schale einige  
Kaliumhydroxydstäbe bringt. Die genannten Autoren halten die Zu-  
rechnung von 0,025 g resp. 0,0104 g (für das Flüssigkeitsvolumen von  
200 ccm) zur gefundenen Hydrazone menge, wie von Tollens vor-  
geschlagen wurde, für überflüssig, da man auf diese Weise immer zu  
hohe Furfurolwerte erhält.

Nach Jolles (Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 196; 1906) kann Fur-  
fural nach der von Ripper (Monatshefte f. Chemie 21, 1079; 1901)  
angegebenen Aldehydbestimmungsmethode mit Natriumbisulfid be-  
stimmt werden.  $C_4H_3O \cdot CHO + NaHSO_3 = C_4H_3 \cdot OCH \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3Na \end{matrix}$ . Be-  
züglich der Ausführung siehe unter Acetaldehyd S. 870.

Über die Bestimmung des Furfurols mittels Fehlingscher Lösung  
siehe Flohil (Chem. Weekbl. 7, 1057 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie  
51, 516; 1912) und Lewis Eynon und J. Henry Lane (Analyst 37, 41  
durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 240; 1913).

Über die Bestimmung von Aceton, Methylalkohol und Furfurol  
nebeneinander siehe Pringsheim und Kuhn (l. c.).

Über die Verwendung von Furfurol als Lösungsmittel für Acetyl-  
cellulosen siehe Chem. Centralblatt 1919, IV, S. 913, und über dessen  
Gebrauch in der Analyse und in der Industrie des Kautschuks Chem.  
Centralbl. 1919, IV, 1007.

### Halogensubstitutionsprodukte des Äthans und Äthylens.

Äthylenchlorid  $CH_2Cl-CH_2Cl$ ,  
Acetylentetrachlorid  $CHCl_2-CHCl_2$ ,  
Pentachloräthan  $CHCl_2-CCl_3$ ,  
Hexachloräthan  $CCl_3-CCl_3$ ,  
Dichloräthylen  $CHCl = CHCl$ ,  
Trichloräthylen  $CHCl = CCl_2$ ,  
Perchloräthylen  $CCl_2 = CCl_2$ .

#### Äthylenchlorid.

1, 2-Dichloräthan. „Öl der holländischen Chemiker.“  
In der älteren Literatur auch Elaylchlorid genannt.  
 $CH_2Cl-CH_2Cl$ . Molek.-Gew. 98,06.

Farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 83°  
bis 87° siedet. Spez. Gewicht bei 20°: 1,256. 100 g Wasser lösen bei  
20° 0,869 g. Äthylenchlorid ist leicht löslich in Alkohol und Äther und  
verbrennt, angezündet, mit grün gesäumter rußender Flamme unter  
Entwicklung von Chlorwasserstoff.  $n_D^{20}$ : 1,4444.

Äthylenchlorid zersetzt sich im Licht. Ein Zusatz von 1% Alkohol  
verzögert die Zersetzung erheblich.

Äthylenchlorid findet auch in der Medizin Verwendung und muß  
für diese Zwecke frei sein von Salzsäure, freiem Chlor, Phosgen und  
organischen Verunreinigungen. Die Untersuchung erfolgt in der bei  
Chloroform angegebenen Weise.

**Acetylentetrachlorid.**

Sym. Tetrachloräthan. „Tetra.“  
 $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$ . Molek.-Gew. 167,86.

Farblose, nicht brennbare Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, welche bei  $147^\circ$  siedet. Spez. Gewicht bei  $15^\circ$ : 1,602. Gefrierpunkt  $-36^\circ$ . Acetylentetrachlorid ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

**Erkennungsprobe.** Wird die alkoholische Lösung von Acetylentetrachlorid mit Zinkstaub erwärmt, so tritt lebhaftere Entwicklung von Acetylen ein.

Acetylentetrachlorid ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Phosphor, Chlor, Brom, Jod und zahlreiche organische Stoffe, besonders Fette, Öle, Harze, Celluloseacetate usw. Acetylentetrachlorid eignet sich auch sehr gut zur Extraktion und zum Umkrystallisieren von Schwefel.

Acetylentetrachlorid ist außerordentlich empfindlich gegen Alkalien und greift in feuchtem Zustande Metalle an.

**Literatur.** Consortium für elektrochemische Industrie, Nürnberg. Neue Lösungs- und Extraktionsmittel (Chem.-Ztg. **31**, 1095; 1907) und Chem. Fabr. Griesheim-Elektron. Acetylentetrachlorid und seine Derivate als Lösungs- und Extraktionsmittel (Chem.-Ztg. **32**, 256; 1908).

**Pentachloräthan.**

$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$ . Molek.-Gew. 202,32.

Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei  $159^\circ$  siedet. Spez. Gewicht 1,70. Gefrierpunkt:  $-22^\circ$ .  $n_D^{25} = 1,487$ .

Pentachloräthan verhält sich gegen Alkalien und Metalle ähnlich wie Acetylentetrachlorid.

**Hexachloräthan. Perchloräthan. Carboneum trichloratum.**

$\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Molek.-Gew. 236,77.

Das Präparat wird als Halogensubstitutionsprodukt des Äthans an dieser Stelle angeführt; es ist kein Lösungsmittel und findet als Ersatz für Campher technische Verwendung.

Hexachloräthan bildet farblose, campherähnlich riechende Krystalle, welche beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimieren. Schmelzpunkt im geschlossenen Capillarrohr bei  $186^\circ$ . Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Spez. Gewicht ca. 2,0.

**Dichloräthylen.**

$\text{CHCl} = \text{CHCl}$ . Molek.-Gew. 96,95.

Farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei ca.  $55^\circ$  siedet. Spez. Gewicht: 1,25.

Dichloräthylen kommt als Lösungsmittel wegen seines niedrigen Siedepunktes besonders als Ersatz für Äther in Betracht und greift wie die beiden folgenden Lösungsmittel, Trichloräthylen und Perchloräthylen, Metalle kaum merklich an.

Literatur über Di- sowie über Tri- und Perchloräthylen siehe Chem.-Ztg. **31**, 1095; 1907; **32**, 256, 529; 1908.

Über die Verwendung von Dichloräthylen in der Laboratoriumspraxis siehe Wacker (Chem.-Ztg. **45**, 266; 1921).

#### Trichloräthylen.

$\text{CHCl}_3 = \text{CCl}_2$ . Molek.-Gew. 131,40.

Trichloräthylen, in der Technik häufig als „Tri“ bezeichnet, ist eine chloroformähnliche, nicht brennbare Flüssigkeit, welche bei  $87^\circ$  siedet. Spez. Gewicht: 1,47. In Wasser ist Trichloräthylen nur sehr wenig löslich. Beim Verkochen und Digerieren von Trichloräthylen mit starken Alkalien tritt allmählich Abspaltung von Salzsäure ein, wobei gasförmige Zersetzungsprodukte (Dichloracetylen, vielleicht auch Monochloracetylen) entstehen, welche im Gemisch mit Luft sich entzünden oder explodieren können (Chem.-Ztg. **32**, 256; 1908); gegen schwache Alkalien (Ätzkalk, Soda, Seife) ist Trichloräthylen absolut beständig (Chem.-Ztg. **32**, 529; 1908). Siehe auch Chem.-Ztg. **41**, 901; 1917.

Metalle (insbesondere Eisen, Blei, Kupfer, Zink und Zinn) werden von Trichloräthylen auch bei Gegenwart von Wasser und in der Hitze nicht angegriffen.

In neuerer Zeit findet Trichloräthylen auch medizinische Verwendung. Das für diese Zwecke bestimmte Präparat muß vollkommen rein sein, insbesondere darf es keine Spur von Phosgen enthalten. Um die Zersetzlichkeit des Trichloräthylens zu verzögern, wird das Präparat für medizinische Zwecke mit absolutem Alkohol (etwa 1%) versetzt. Das spez. Gewicht des reinen, mit 1% Alkohol konservierten Präparates liegt zwischen 1,470 und 1,476.  $n_D^{20} = 1,474$ . 20 ccm von diesem Präparat dürfen nach dem Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Zur Prüfung auf Salzsäure versetzt man 5 ccm Trichloräthylen mit einer Spur von p-Dimethylamidoazobenzol; es darf keine Rotfärbung eintreten. Auf Phosgen wird mit Benzidin, und auf organische Verunreinigungen mit Formaldehyd-Schwefelsäure in der bei Chloroform angegebenen Weise geprüft.

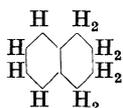
#### Perchloräthylen. Tetrachloräthylen. Carboneum dichloratum.

$\text{CCl}_4 = \text{CCl}_2$ . Molek.-Gew. 165,85.

Farblose Flüssigkeit, welche bei  $121^\circ$  siedet. Spez. Gewicht: 1,624 bis 1,628.  $n_D^{19,5} = 1,5087$ .

Perchloräthylen ist in seinen chemischen Eigenschaften und als Lösungsmittel dem Trichloräthylen sehr ähnlich, ist aber weniger flüchtig als „Tri“. Es greift auch im feuchten Zustande Metalle so gut wie nicht an und ist gegen Alkalien sehr beständig.

**Anmerkung.** Über die Giftigkeit der gechlorten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe siehe Lehmann (Arch. f. Hyg. **74**, 1 durch Chem. Centralbl. **1911**, II, 885), Grimm, Heffter und Joachimoglu (Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **48**, 1 bis 44; 1914 durch Chem. Centralblatt **1914**, II, 888).

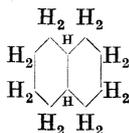
**Hydrierte Naphthaline.****Tetralin. Asym. Tetrahydronaphthalin.**

Molek.-Gew. 132,15.

Tetralin ist eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedep. 205 bis 207°. Spez. Gewicht bei 15°: 0,975. Flammpunkt ca. 78°. Brechungsindex bei 15° = 1,5481. Optisch inaktiv. Tetralin mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther, Chloroform, Terpentinöl, Kienöl, Steinkohlenteer- und Mineralöl-Destillaten, Trichloräthylen und Amylacetat und kommt in seinen Eigenschaften dem Terpentinöl sehr nahe. Tetralin besitzt ein vorzügliches Lösungsvermögen für Natur-, Kumaron-, Teer-Harze, Wachse, Fette, Öle, Firnisse und Sikkative, ferner Schwefel und Kautschuk, und ist überall verwendungsfähig, wo Wert auf ein höhersiedendes, nicht zu flüchtiges Lösungsmittel gelegt wird. Die Verdunstungsdauer des Tetralins und der im folgenden beschriebenen Tetralinpräparate „Tetralin extra“ und Tetralinessenz ist größer, als die von Terpentinöl, Benzin und Solventnaphtha, jedoch verdunstet Tetralin rascher, als nach dem hohen Siedepunkte anzunehmen wäre. Folgende Zusammenstellung von Schrauth und Hueter (Farben-Ztg. 25, 535; 1919/20) gibt die unter gleichen Bedingungen in der Minute verflüchtigte Menge in Prozenten an:

Tetralin . . . . .	0,14	Terpentinöl . . . . .	0,58
Tetralin-Essenz . . . . .	0,16	Harzessenz, deutsch . .	0,72
Tetralin extra . . . . .	0,46	Schwerbenzin . . . . .	1,04
Kienöl, russisch . . . . .	0,48	Solventnaphtha . . . . .	1,09

Die geringe, für viele Zwecke günstige Verdunstungsgeschwindigkeit, der hohe Siedepunkt und ferner die durch den hohen Flammpunkt bedingte Feuersicherheit bei der Lagerung und Verwendung, und schließlich der Umstand, daß Tetralin keinen schädlichen Einfluß auf den menschlichen Organismus ausübt (siehe Schroeter und Thomas, Zeitschr. f. physiol. Chemie 101, 262; 1918 und Pohl und Rawicz, ebenda 104, 95; 1919), sind besondere Vorzüge des Tetralins.

**„Tetralin extra.“ Dekalin. Dekahydronaphthalin.**

Molek.-Gew. 138,19.

„Tetralin extra“ ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche zwischen 185 und 195° siedet. Spez. Gewicht ca. 0,900. Flammpunkt ca. 60°. Brechungsindex bei 15° = 1,5013. Optisch inaktiv. „Tetralin extra“ ist in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, und löst Campher, Pikrinsäure, Schwefel und Kautschuk, Harze, Wachse und Fette. Das im Handel befindliche „Tetralin extra“

ist nicht chemisch reines Dekahydronaphthalin, dem die physikalischen Konstanten: Siedep. 189 bis 191°, spez. Gewicht 20° 0,8827 und Flammpunkt 57,3° zukommen, sondern es enthält immer etwas Tetralin. Gegenüber dem Tetralin besitzt „Tetralin extra“ eine größere Verdunstungsgeschwindigkeit (siehe Zusammenstellung bei Tetralin), wodurch es dem Terpentinöl näher steht.

#### Tetralinessenz.

Tetralinessenz, ein Speziallösungsmittel, ist ein Gemisch von Cyclohexanol (Hexahydrophenol) und Tetralin. Spez. Gewicht: 0,965 bis 0,970. Flammpunkt: 65°. Bei der Destillationsprobe destillieren bis 170° 10 Vol.-%, bis 180° 40 Vol.-%, bis 200° 70 Vol.-%, bis 211° 99 Vol.-%. Tetralinessenz ersetzt die Mitverwendung von Amylalkohol und eignet sich besonders als Lösungsmittel für solche Kunstharze, die in reinen Kohlenwasserstoffen nur wenig löslich sind.

Tetralin, „Tetralin extra“ und Tetralinessenz werden von der Tetralin G. m. b. H. in Berlin (Fabrik Rodleben bei Rosslau) hergestellt.

**Literatur.** Vollmann, Ein neuer Terpentinersatz (Farben-Ztg. **24**, 1689; 1918/19; **25**, 409; 1919/20). Schrauth, Neue Lösungsmittel für die Fabrikation von Schuhcrems, Bohnermassen und Harzen (Chem.-techn. Fabrikant **1919**, Nr. 7). Schrauth und Hueter, Über die Verwendung des Tetralins bei der Herstellung von Lack- und Firnisprodukten (Farben-Ztg. **25**, 535; 1919/20). Kantorowicz, Tetralin als Lösungsmittel für Firnisse und Lacke (Farbe und Lack **1920**, S. 83). Utz, Über Tetralin (Gummi-Ztg. **34**, 779; 1919/20). Franz, Über Tetralin und andere hydrierte Naphthaline (Kunststoffe **10**, 185; 1920). Schön, Tetralin, ein neues Lösungsmittel (Öst. Chem.-Ztg. **1920**, S. 70). Buchholz, Tetralin, ein neues Lösungsmittel (Chem.-techn. Wochenschrift **4**, 347; 1920). Andès, Tetralin als Lösungs- und Verdünnungsmittel in der Lackfabrikation (Farbe und Lack, S. 117 u. 123, 1920).

#### Methylalkohol (Holzgeist).

$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ . Molek.-Gew. 32,05.

Der Methylalkohol ist eine farblose, klare Flüssigkeit von eigenartigem, nicht brenzlichem Geruch. Bestes Handelsprodukt hat das spez. Gewicht 0,798 und siedet bei 65 bis 66°.  $n_D^{15}$ : 1,3295. Methylalkohol mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen.

Über den Nachweis des Methylalkohols siehe Äthylalkohol S. 830.

Eine Zusammenstellung der zahlreichen Reaktionen, die für den Nachweis von Methylalkohol angegeben worden sind, hat Lillig (Pharm. Ztg. **64**, 415; 1919) veröffentlicht.

**Reinheitsprüfung.** Nichtflüchtige Stoffe: Verdunstet man 30 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Freie Säuren: Blaues Lackmuspapier darf durch Methylalkohol nicht gerötet werden.

Aceton und Äthylalkohol: Man bringt in einen Mischzylinder 50 ccm Doppel-n-Natronlauge, 5 ccm Methylalkohol und schüttelt kräftig um. Sodann fügt man unter erneutem Schütteln 25 ccm 2-n-Jodlösung zu; es darf weder Trübung oder flockige Ausscheidung, noch Geruch nach Jodoform wahrnehmbar sein. Über die Bestimmung des Acetons im Methylalkohol nach der Jodoformmethode, bei welcher allerdings vorhandener Äthylalkohol als Aceton mitbestimmt wird, siehe Artikel Aceton S. 823. Bei Gegenwart von Äthylalkohol ist das Verfahren nach Denigès mit Mercurisulfatlösung, welches ebenfalls unter „Aceton“ (S. 824) beschrieben wurde, vorzuziehen.

Über die Bestimmung von Methylalkohol neben Aceton siehe auch Pringsheim und Kuhn (Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 286; 1919).

Empyreumatische Stoffe: 1 ccm Methylalkohol soll sich ohne Trübung in 10 ccm Wasser lösen. Gibt man zu 5 ccm Methylalkohol allmählich und unter Abkühlen 5 ccm Schwefelsäure, so darf er sich nicht oder nur schwach gelblich färben. Empyreumatische Stoffe lassen sich auch durch den Geruch erkennen, wenn man einige Tropfen Methylalkohol zwischen den Händen verreibt.

Chloroform: Erhitzt man 10 ccm Methylalkohol mit einer Mischung von 3 Tropfen Anilin und 10 ccm alkoholischer Kalilauge (10 proz.) zum Sieden, so darf Geruch nach Isonitril nicht wahrnehmbar sein.

Aldehyde: Eine Mischung von Methylalkohol mit konz. Natronlauge muß farblos bleiben. Empfindlicher ist die Prüfung mit Neßlers Reagens.

Äthylalkohol: Erhitzt man Methylalkohol mit Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und destilliert, so wird das Destillat nach Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat und zuletzt von Natriumthiosulfat durch verdünnte Fuchsinlösung violett gefärbt, wenn im verwendeten Methylalkohol Äthylalkohol enthalten war. (Compt. rend. **82**, 768; Chem.-Ztg. **11**, 25; 1887; Ber. **9**, 638; 1876. Reaktionen auf Äthylalkohol in Methylalkohol siehe auch Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl., 1916, S. 457.)

Permanganatprobe: Versetzt man 10 ccm Methylalkohol mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so darf die rosarote Färbung der Lösung innerhalb 10 Minuten bei 15° nicht vollständig verschwinden.

Wassergehalt: Der Wassergehalt ergibt sich nach W. Dittmar und Charles A. Fawsitt (Transact. of the royal society of Edinburgh **33**, II, 509 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 83; 1890) aus dem spez. Gewicht nach umstehender Tabelle.

Der Nachweis von Wasser in Methylalkohol kann nach der von Henle angegebenen Reaktion mit Aluminiumäthylat, die bei Äthylalkohol (siehe S. 829) mitgeteilt wurde, erfolgen. Zu bemerken ist, daß die Reaktion in Methylalkohol etwas langsamer eintritt als in Äthylalkohol.

Außer dem chemisch reinen Methylalkohol kommen geringere Sorten in den Handel, die den angegebenen Anforderungen teilweise nicht entsprechen. Über den Reinheitsgrad dieser Handelssorten haben

## Spez. Gewicht von wasserhaltigem Methylalkohol bei 15,56°.

Proz. CH <sub>4</sub> O	Spezifisches Gewicht bei 15,56°	Proz. CH <sub>4</sub> O	Spezifisches Gewicht bei 15,56°	Proz. CH <sub>4</sub> O	Spezifisches Gewicht bei 15,56°	Proz. CH <sub>4</sub> O	Spezifisches Gewicht bei 15,56°
0	0,99907	26	0,95949	52	0,91465	78	0,85542
1	0,99729	27	0,95802	53	0,91267	79	0,85290
2	0,99554	28	0,95655	54	0,91066	80	0,85035
3	0,99382	29	0,95506	55	0,90863	81	0,84779
4	0,99214	30	0,95355	56	0,90657	82	0,84521
5	0,99048	31	0,95211	57	0,90450	83	0,84262
6	0,98893	32	0,95053	58	0,90239	84	0,84001
7	0,98726	33	0,94894	59	0,90026	85	0,83738
8	0,98569	34	0,94732	60	0,89798	86	0,83473
9	0,98414	35	0,94567	61	0,89580	87	0,83207
10	0,98262	36	0,94399	62	0,89358	88	0,82938
11	0,98111	37	0,94228	63	0,89133	89	0,82668
12	0,97962	38	0,94055	64	0,88905	90	0,82396
13	0,97814	39	0,93877	65	0,88676	91	0,82123
14	0,97668	40	0,93697	66	0,88443	92	0,81849
15	0,97523	41	0,93510	67	0,88208	93	0,81572
16	0,97379	42	0,93335	68	0,87970	94	0,81293
17	0,97235	43	0,93155	69	0,87714	95	0,81013
18	0,97093	44	0,92975	70	0,87487	96	0,80731
19	0,96950	45	0,92793	71	0,87262	97	0,80448
20	0,96808	46	0,92610	72	0,87021	98	0,80164
21	0,96666	47	0,92424	73	0,86779	99	0,79876
22	0,96524	48	0,92237	74	0,86535	100	0,79589
23	0,96381	49	0,92047	75	0,86290		
24	0,96238	50	0,91855	76	0,86042		
25	0,96093	51	0,91661	77	0,85793		

sich die Produzenten geeinigt und garantieren für folgende Eigenschaften ihres Methylalkohols:

1. Methylalkohol soll nicht unter 99° nach Tralles (0,7995 spez. Gewicht) haben und
2. höchstens 0,7% Aceton nach der Krämerschen Methode (S. 823) ergeben.
3. Es sollen mindestens 95% des Methylalkohols innerhalb eines Grades (65,5 bis 66,5°) des hundertteiligen Thermometers überdestillieren.
4. Der Alkohol darf, mit der doppelten Menge 96proz. Schwefelsäure (66° Bé) versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen.
5. 1 ccm einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat im Liter darf durch 5 ccm des Alkohols nicht sofort entfärbt werden.
6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum Denaturieren bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist (1 Teil Brom in 80 Teilen reiner Essigsäure), noch gelb bleiben.
7. Der Alkohol muß, mit einer beliebigen Menge Natronlauge versetzt, farblos bleiben.

Über die Untersuchung von Holzgeist für Vergällungszwecke für Branntwein siehe Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1921, Gesetze und Verordnungen 23.

**Gehaltsbestimmung.** Der Gehalt reiner Lösungen von Methylalkohol in Wasser wird am einfachsten durch Bestimmung des spez. Gewichtes ermittelt. Siehe Tabelle von Dittmar und Fawsitt S. 840.

In verunreinigtem Methylalkohol z. B. im käuflichen Holzgeist, bestimmt man den Gehalt, indem man den Methylalkohol in Methyljodid überführt und die Menge desselben entweder nach Krell (Ber. 6, 1310), Grodzki und Krämer, ebenda 7, 1495; 8, 1422 und 9, 1928), oder zweckmäßiger nach Stritar und Zeidler: Über die Bestimmung des Methylalkohols nach dem Jodidverfahren, insbesondere in den Produkten der Holzdestillation (Zeitschr. f. analyt. Chemie 43, 387; 1904) ermittelt. Siehe auch Wirthle (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 24, 20; 1912) und Chem.-Ztg. 36, 700; 1912).

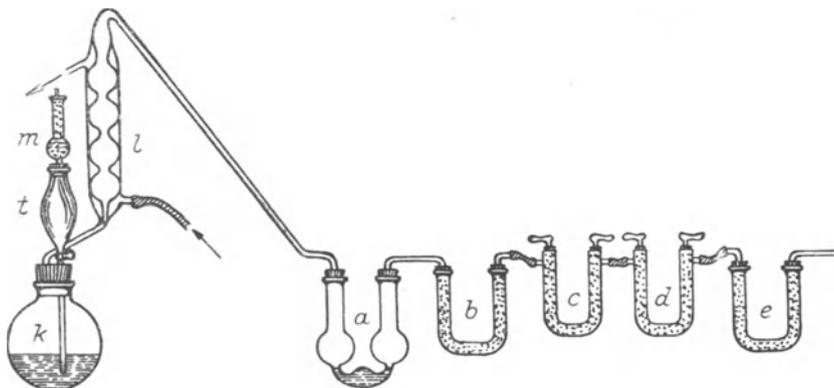


Fig. 1. Apparat zur Bestimmung von Methylalkohol.

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung des Methylalkohols beruht auf der Oxydation desselben zu Kohlendioxyd durch Chromsäure. Dasselbe eignet sich auch sehr gut zur Bestimmung des Methylalkohols bei Gegenwart von Äthylalkohol, welcher durch Chromsäure zu Essigsäure oxydiert wird. Thorpe und Holmes (Journ. Chem. Soc. 85, 1; 1904; Chem. Centralblatt 1904, I, 756) absorbieren die entwickelte Kohlensäure mit Hilfe von Natronkalk und bestimmen die Menge derselben durch Wägung. König (Chem.-Ztg. 36, 1025; 1912) beschreibt die Ausführung der Chromsäuremethode ausführlich in folgender Weise: Man bedient sich zweckmäßig des abgebildeten Apparates (Fig. 1). Durch den doppelt durchbohrten Gummistopfen des 1 l fassenden, auf einem Drahtnetz stehenden Kolbens *k*, der einige mit Kaliumpermanganat, Schwefelsäure und Wasser ausgekochte, geglühte Bimssteinstücke enthält, führt fast bis auf den Boden des Kolbens das Abflußrohr des Tropftrichters *t* und das bis eben unter den Stopfen reichende Rohr des Rückflußkühlers *l*. Der Tropftrichter *t* ist an seiner oberen Öffnung durch das Natronkalkrohr *m* verschließbar. Das obere Ende des Rückflußkühlers *l* steht mittels Glasrohr und dichter Gummiverbindung mit den Absorptionsapparaten *a* bis *e* in Verbindung. Die Peligotsche Röhre *a* ist bis zum unteren Ende der großen Kugeln

mit konz. Schwefelsäure gefüllt, bei *f* enthält sie Glaswolle, um ein Hochspritzen von Schwefelsäure an den Gummistopfen zu verhindern. Die Röhre *b* enthält gekörntes Chlorcalcium in hirsekorngroßen Stückchen, das vor dem Gebrauch, da es häufig alkalisch ist, mit Kohlendioxyd behandelt werden muß. Man leitet zu diesem Zwecke durch das Rohr *b* nach dem Füllen mit Chlorcalcium und vor dem Zusammenstellen des Apparates etwa 1 Stunde Kohlendioxyd, läßt dieses nach dem Verschließen des Rohres über Nacht einwirken und verdrängt dann den Überschuß des Kohlendioxyds durch Luft. Die eigentlichen Absorptionsgefäße *c* und *d* sind mit Glashahn versehene U-Röhren von etwa 13 cm Schenkellänge. Rohr *c* enthält zum größten Teil gekörnten Natronkalk von Hirsekorngröße, über diesem in dem dem Rohr *d* zugewandten Schenkel eine 2 cm hohe Schicht Chlorcalcium, um eine Kondensation des bei der Absorption des Kohlendioxyds frei werdenden Wassers in den Seitenröhrchen und Gummiverbindungen zu verhindern. Rohr *d* enthält in dem *c* zugewandten Schenkel Natronkalk, in dem *e* zugewandten Schenkel Chlorcalcium. Die Röhre *e* schließlich enthält in einem Schenkel Natronkalk, im anderen Chlorcalcium, um einen Zutritt von Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft zu den Absorptionsgefäßen *c* und *d* auszuschließen. Nachdem der Kolben *k*, der Kühler *l* und die Gefäße *a* und *b* mittels Durchsaugens von kohlenstofffreier Luft vom Kohlendioxyd befreit sind, werden die gewogenen Röhrchen *c* und *d* eingefügt. Dann bringt man in den Kolben durch den Tropftrichter den Methylalkohol oder das Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol, und erforderlichenfalls Wasser und spült den Trichter mit Wasser nach. Nun gibt man gleichfalls durch den Trichter eine auf etwa 5° C abgekühlte Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 500 ccm Wasser und 50 ccm konz. Schwefelsäure (1,84). Die Lösung wird vor dem Abkühlen 15 Minuten lang ausgekocht. Nachdem man den Hahn des Trichters *t* geschlossen hat, mischt man den Inhalt des Kolbens durch Umschwenken gut und überläßt das Reaktionsgemisch wenigstens 4 Stunden sich selbst. Sodann erhitzt man langsam und vorsichtig zum Sieden und kocht eine Stunde. Das Erhitzen ist so zu leiten, daß, wie bei der Elementaranalyse, nur langsam und gleichmäßig Gasblasen durch die konz. Schwefelsäure der Peligotschen Röhre treten. War die Einwirkung des Oxydationsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur eine genügend lange, so darf sich die Schwefelsäure nicht färben. Nach einstündigem Kochen löscht man den Brenner, verbindet das Seitenröhrchen des Röhrchens *e* mit einem Aspirator und saugt, nach Aufbringen des Natronkalkrohres *m* auf den Trichter *t* etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden lang, erst langsam, dann lebhafter Luft durch den Apparat. Aus der Gewichtszunahme der Röhrchen *c* und *d* berechnet man die Menge des vorhanden gewesenem Methylalkohols. Gefundene Menge Kohlendioxyd  $\times 0,728$  ( $\log. = 0,86213 - 1$ ) = Methylalkohol. Die Menge der zur Oxydation zu bringenden Flüssigkeit ist zweckmäßig so zu bemessen, daß sie nicht mehr als etwa 3 g Gesamtalkohol und nicht mehr als 1 g Methylalkohol enthält. Äthylalkohol wird unter den angegebenen Bedingungen nur spurenweise bis zu Kohlendioxyd oxydiert.

Über eine eventuelle Korrektur bei hohem Gehalt an Äthylalkohol und niederem Gehalt an Methylalkohol des zu untersuchenden Gemisches siehe Originalabhandlung.

Über die Bestimmung des Methylalkohols durch Oxydation mit Chromsäure siehe auch Meyerfeld (Chem.-Ztg. **37**, 649; 1913), ferner Heiduschka und Wolf (Pharmaz. Centralhalle **61**, 361; 1920).

Über die Bestimmung des Methylalkohols neben Formaldehyd siehe Artikel „Formaldehyd“ S. 1153.

Über die Untersuchung des Holzgeistes für Denaturierungszwecke siehe Abschnitt „Spiritus“ in Bd. IV dieses Werkes.

**Literatur.** Analytische Chemie des Methylalkohols von H. Bauer, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Verlag F. Enke, Stuttgart, 1913.

### Schwefelkohlenstoff.

CS<sub>2</sub>. Molek.-Gew. 76,12.

Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, klare, neutrale, leicht entzündbare Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,270 bis 1,272 und dem Siedep. 46 bis 47°. (Das Deutsche Arzneibuch verlangt den Siedep. 46°.)

**Reinheitsprüfung.** Reiner Schwefelkohlenstoff ist meist nur durch Schwefel verunreinigt, der in geringen Spuren auch in den reinsten Handelssorten fast immer zu finden ist. Verdunstet man 50 ccm Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade, so darf nur eine Spur Schwefel zurückbleiben. Schüttelt man Schwefelkohlenstoff mit Bleicarbonat, so darf letzteres nicht gebräunt werden.

Schwefelsäure und schweflige Säure. Schüttelt man 10 ccm Schwefelkohlenstoff mit 5 ccm Wasser, so darf blaues Lackmuspapier durch letzteres weder gerötet, noch entfärbt werden.

**Gehaltsbestimmung.** Eine quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs ist für gewöhnlich nicht nötig, wenn er den oben angegebenen Anforderungen entspricht. Wenn aber eine Analyse für nötig erachtet wird, so verfährt man nach den Angaben von Luck (Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 410; 1872), A. W. Hofmann (Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 125; 1881), E. A. Grete (Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 133; 1882 oder Ann. **190**, 211) und J. Macagno (Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 133; 1882 oder Gaz. chim. ital. **10**, 485), indem man eine gewogene Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholische Kalilauge gibt, nach kurzer Einwirkung mit Essigsäure ansäuert und mit Kupfersulfat das fast unlösliche xanthogensaure Kupferoxydul (gelber kristallinischer Niederschlag) ausfällt. Das Kupfer läßt sich titrimetrisch nach Grete und Macagno bestimmen oder als Kupferoxyd zur Wägung bringen. Aus den erhaltenen Werten läßt sich der Schwefelkohlenstoff berechnen, da einem Äquivalent Kupfer zwei Äquivalente Schwefelkohlenstoff entsprechen. Eine titrimetrische Bestimmung ist auch in der Zeitschr. f. angew. Chemie **12**, 75; 1899 beschrieben. Siehe auch N. Tarugi und F. Sorbini (Boll. Chim. Farm. **51**, 361; 1912 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **52**, 322; 1913. (Weiteres über Bestimmung von Schwefelkohlenstoff s. S. 86 und 232 dieses Bandes.)

**Tetrachlorkohlenstoff.**

Benzinoform (geschützter Name). „Tetra.“

CCl<sub>4</sub>. Molek.-Gew. 153,84.

Tetrachlorkohlenstoff ist eine spezifisch schwere, farblose, nicht brennbare Flüssigkeit, welche sich in absolutem Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen in jedem Verhältnis löst. In Wasser ist Tetrachlorkohlenstoff sehr schwer löslich; 100 g Wasser lösen bei 20° 0,080 g. Spez. Gewicht (0/4°): 1,6319 (Thorpe); 20/4°: 1,5947. Siedep. 76° bis 77°.

**Reinheitsprüfung.** Nicht flüchtige Stoffe: Verdampft man 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbade, so darf kein wägbarer Rückstand hinterbleiben.

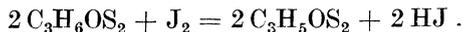
Chlor: Schüttelt man 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 5 ccm Jodzinkstärkelösung, so darf keine Blaufärbung auftreten.

Salzsäure: Man schüttelt 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 10 ccm Wasser. Das abgehobene Wasser darf nicht sauer reagieren und durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Organische Verunreinigungen: Schüttelt man 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 15 ccm konz. Schwefelsäure in einem vorher mit Schwefelsäure gespülten Glasstöpselglase während einer Stunde häufig um, so darf sich die Schwefelsäure nicht färben.

Aldehyd: Werden 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 10 ccm Kalilauge (spez. Gew. 1,3) unter häufigem Umschütteln ungefähr eine Minute lang erwärmt, so darf weder Gelb- noch Braunfärbung der Kalilauge eintreten.

Schwefelkohlenstoff: Man mischt 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 10 ccm einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm absolutem Alkohol. Nach einstündigem Stehen gibt man 5 ccm verdünnte Essigsäure (spez. Gew. 1,040 bis 1,042) und Kupfersulfatlösung zu. Innerhalb von 2 Stunden darf sich keine gelbe Abscheidung bilden. — Etwa vorhandener Schwefelkohlenstoff läßt sich auf jodometrischem Wege quantitativ bestimmen. (Radcliffe, Journ. Soc. chem. Ind. 28, 229; 1909 durch Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 1413; 1909.) Die Methode beruht auf der Überführung des Schwefelkohlenstoffs in Xanthogensäure mittels alkoholischer Kalilauge, Abscheidung derselben durch Essigsäure und Titration mit Jodlösung. Zu diesem Zweck gibt man in einen Glaskolben von geeigneter Größe 25 ccm alkoholische Kalilauge, verschließt lose mit einem Korkstopfen und tariert. Aus einer Pipette läßt man dann ca. 1 ccm des zu prüfenden Tetrachlorkohlenstoffs zufließen und stellt das Gewicht desselben genau fest. Nach 5 Minuten versetzt man die Mischung mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion (Entfärbung von Phenolphthalein), kühlt gut ab und fügt festes Natriumbicarbonat im Überschuß zu. Die milchig getrübbte Mischung wird nach Zusatz von Stärkelösung mit  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung titriert. 1 Molekül Xanthogensäure entspricht 1 Atom Jod nach der Umsetzungsgleichung:



W. Schmitz-Dumont (Chem.-Ztg. 21, 487, 510; 1897) hat einige der in Vorschlag gebrachten Verfahren zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs auf ihre Verwendbarkeit zur Bestimmung in Alkohol bzw. Tetrachlorkohlenstoff geprüft und ein Verfahren empfohlen, welches auf der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf alkoholische Silbernitratlösung beruht.

Eine Monographie über Tetrachlorkohlenstoff liegt von B. M. Margosches, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. F. B. Ahrens, Verlag F. Enke, Stuttgart, vor.

### Tetralin

siehe unter „Hydrierte Naphthaline“ S. 837.

### Toluol

siehe S. 223 dieses Bandes.

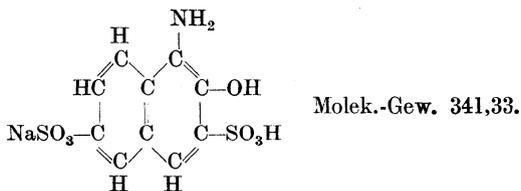
### Trichloräthylen und Tetrachloräthylen

siehe unter „Halogensubstitutionsprodukte des Äthans und Äthylens“ S. 834.

## II. Präparate für photographische Zwecke<sup>1)</sup>.

### Aminonaphtholdisulfosaures Natrium.

Unter der Bezeichnung „Diogen“ kommt das Mono-Natriumsalz der  $\alpha_1$ -Amino- $\beta_1$ -naphthol- $\beta_2$ - $\beta_3$ -disulfosäure (1-Amino-2-naphthol-3-sulfosäure-6-sulfosaures Natrium) von der Formel



in den Handel.

**Eigenschaften.** Diogen bildet farblose, in Wasser lösliche, in Alkohol und Äther unlösliche Krystalle, die beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern sich zersetzen.

**Erkennungsproben.** In 20 ccm der 1 proz., wässrigen Diogenlösung löst man 2 g Natriumsulfit oder 2 g Kaliumcarbonat. Die Mischung nimmt eine beständige goldgelbe Färbung an. — Versetzt man 20 ccm der 1 proz. wässrigen Diogenlösung mit 1 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,124), so bildet sich keine Ausscheidung. Löst man 1 g Diogen in einer Mischung von 5 ccm Natronlauge und 15 ccm Wasser, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der nach Zugabe von überschüssiger Salzsäure nicht die freie Sulfosäure, sondern das saure Salz gefällt wird. Sammelt man daher die ausgeschiedenen Krystalle auf einem kleinen Filter, wäscht sie mit wenig Wasser, trocknet sie und erhitzt sie, so

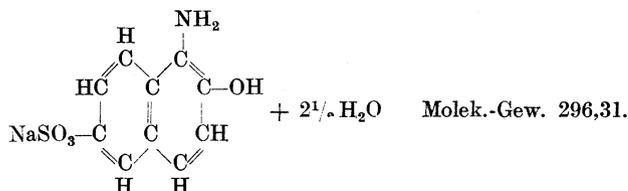
<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. J. Meßner.

hinterbleibt eine entsprechende Menge Asche (Unterschied von Aminonaphtholmonosulfosaurem Natrium, das unter diesen Bedingungen die freie, beim Verbrennen keine Asche liefernde Sulfosäure abscheidet.) — Verascht man ca. 1 g Diogen, so hinterbleibt eine Asche, welche sich in einer Mischung von 2 ccm Salzsäure und 8 ccm Wasser löst. Die Lösung gibt mit Bariumchloridlösung einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. — Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Diogen in 10 ccm Wasser mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und läßt  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zufließen, so sollen bis zum Umschlag in Rot annähernd 3 ccm verbraucht werden. — Will man den Natriumgehalt des Diogens feststellen, so verascht man 1 g des Präparates in einer Platinschale, gibt zur Asche 2 ccm verdünnte Schwefelsäure, raucht ab, erhitzt zur schwachen Rotglut und wiegt nach dem Erkalten. Theoretisch muß 1 g Aminonaphtholdisulfosaures Natrium 0,209 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liefern. Man kann die Veraschung auch nach der von Lyons angegebenen Methode ausführen (Pharmaz. Zentralhalle 61, 166; 1920).

**Reinheitsprüfung.** Die Lösung des Diogens 1 : 100 darf nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,124) weder durch Bariumchloridlösung mehr als opalisierend getrübt, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden. — Versetzt man die Diogenlösung mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 g Kaliumdichromat und 1 g Schwefelsäure in 20 ccm Wasser, so darf keine braune Färbung und kein Geruch nach Chinon auftreten. — Schüttelt man 0,1 g Diogen mit 2 ccm Schwefelsäure, so darf keine dunkle Färbung entstehen.

### Aminonaphtholmonosulfosaures Natrium.

Dieses Salz wird als „Eikonogen“ in der Photographie als Entwickler verwendet. Es ist das Natriumsalz der  $\alpha_1$ -Amino- $\beta_1$ -naphthol- $\beta_3$ -sulfosäure (1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure) von der Formel



**Eigenschaften.** Eikonogen bildet farblose rhombische Tafeln, die in Wasser löslich, in Alkohol und Äther fast unlöslich sind. Es zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

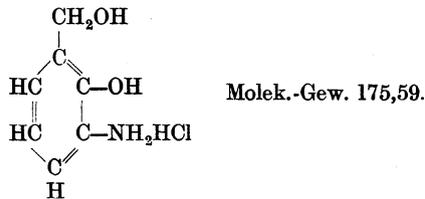
**Erkennungsproben.** Versetzt man 20 ccm der 1 proz wässrigen Lösung des Eikonogens mit 1 g Kaliumcarbonat, so nimmt die Mischung eine beständige goldgelbe Färbung an. Gibt man zu 20 ccm der 1 proz. Eikonogenlösung 1 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,124), so bildet sich eine krystallinische Ausscheidung (der freien Sulfosäure) in Form feiner farbloser Nadeln. Sammelt man diese auf einem kleinen Filter, trocknet und erhitzt sie, so verbrennen sie ohne Hinterlassung von Asche (Unterschied von Diogen). — Verascht man Eikonogen, so hinterbleibt eine Asche, die sich in verdünnter Salzsäure löst. Diese Lösung gibt mit

Bariumchlorid einen in Selzsäure unlöslichen Niederschlag. Versetzt man die wässrige Lösung des Eikonogens mit Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich unter Silberabscheidung dunkler färbt. — Erhitzt man Eikonogen mit Fehlingscher Lösung, so scheidet sich Kupferoxydul ab. — Gibt man zu einer Lösung von 0,05 g Eikonogen in 3 ccm Schwefelsäure 1 Tropfen Salpetersäure, so erhält man eine blutrote Mischung.

**Reinheitsprüfung.** Versetzt man die Eikonogenlösung 1 : 100 mit 5 ccm Salzsäure, läßt einige Zeit zum Auskrystallisieren der Sulfosäure stehen, filtriert von dieser ab und versetzt das Filtrat mit Bariumchlorid, so darf keine Trübung oder doch nur eine schwache Opaleszenz und nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung entstehen. — Versetzt man die Eikonogenlösung mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 g Kaliumdichromat und 1 g Schwefelsäure in 20 ccm Wasser, so darf kein Geruch nach Chinon auftreten. — Schüttelt man 0,05 g Eikonogen mit 5 ccm Schwefelsäure, so darf sich die Mischung nicht oder doch nur schwach violett färben. — Trocknet man 1 g Eikonogen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, so soll es nicht mehr als 0,12 g Gewichtsverlust erleiden.

### Aminooxybenzylalkoholchlorhydrat.

Das m-Amino-o-oxybenzylalkoholchlorhydrat oder „Edinol“ (früher Paramol genannt) ist nach der Formel



zusammengesetzt.

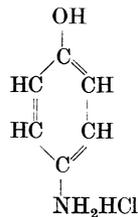
**Eigenschaften und Erkennungsproben.** Edinol bildet ein gelblich-weißes bis gelblichgraues krystallinisches Pulver, das in Wasser im Verhältnis 1 : 6 löslich ist; in Alkohol ist es schwer löslich, in Äther, Petroläther und Benzol ist es nicht löslich. Aus der wässrigen Lösung 1 : 100 wird der Aminooxybenzylalkohol durch Natriumcarbonat nicht abgeschieden. Schüttelt man diese alkalische Lösung mit Äther, so geht die Base in diesen über und krystallisiert aus ihm beim Verdunsten des Lösungsmittels in fast farblosen Blättchen, welche nach dem Trocknen unscharf bei etwa 135 bis 142° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Die Base ist in Wasser, Alkohol und besonders leicht in Äther löslich. Sie zersetzt sich beim Liegen an der Luft unter Braunfärbung. Dagegen ist das salzsaure Salz, das Edinol, luftbeständig (Jahrb. f. Photogr. u. Reprod.-Techn. 1902, 9; Chem.-Ztg. 25, 916; 1901). — Versetzt man die wässrige Lösung des Aminooxybenzylalkoholchlorhydrates (1 : 100) mit Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag, ohne daß Reduktion eintritt, fügt man aber Ammoniakflüssigkeit zu, so tritt sofort Schwärzung der Mischung ein. — Fehlingsche Lösung wird von Edinol schon in der Kälte, rascher

beim Erhitzen unter Abscheidung von Kupferoxydul reduziert. — Die wässrige Lösung des Edinols wird durch Eisenchlorid rotviolett bis violett gefärbt. — Die Lösung von 0,05 g Edinol in 5 ccm Schwefelsäure wird durch 1 Tropfen Salpetersäure gelb gefärbt.

**Reinheitsprüfung.** Beim Verbrennen dürfen 0,2 g Edinol nicht mehr als 0,008 g Rückstand hinterlassen. — Schüttelt man 0,1 g Edinol mit 2 ccm Schwefelsäure, so darf sich die Mischung nicht dunkel färben. — Erhitzt man 0,2 g Edinol mit einer Mischung von 0,5 g Kaliumnitrat und 1 g Natriumcarbonat und löst die erhaltene Schmelze in 20 ccm Wasser, so darf nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure Bariumnitrat keine Trübung oder doch nur schwache Opalescenz verursachen. Dagegen bewirkt Silbernitratlösung einen weißen käsigen Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist. — Eine Lösung von 0,1 g Edinol in 10 ccm Wasser darf beim Mischen mit 1 ccm Natriumcarbonatlösung keine Ausscheidung erkennen lassen. — Versetzt man eine Lösung von 0,2 g Edinol in 20 ccm Wasser mit 1 bis 2 ccm einer Lösung von 1 g Kaliumdichromat und 1 g Schwefelsäure in 20 ccm Wasser, so darf kein Geruch nach Chinon auftreten (besser verwendet man zu dieser Probe die nach obiger Angabe isolierte freie Base des Edinols). — Trocknet man Edinol 1 Stunde lang bei 90°, so darf es kaum einen Gewichtsverlust erleiden.

### Aminophenolchlorhydrat.

p-Aminophenolchlorhydrat kommt als reines Präparat und in Gestalt der gebrauchsfertigen Lösung als „Rodinal“ in den Handel. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel



Molek.-Gew. 145,65.

**Eigenschaften.** p-Aminophenolchlorhydrat ist ein weißes, krystallinisches Pulver, das sich beim Lagern schwach violett färbt. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. In Wasser löst es sich leicht mit saurer Reaktion, weniger in Alkohol und Äther.

**Erkennungsproben.** Man löst 0,1 g p-Aminophenolchlorhydrat in 10 ccm eisgekühltem Wasser, gibt 1 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und soviel konz., wässrige Natriumnitritlösung zu, bis die Mischung deutlich nach salpetriger Säure riecht. Gibt man hiervon in eine Lösung von  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure in Natronlauge, so erhält man eine intensiv ponceaurote Lösung. — Versetzt man eine Lösung von 0,1 g p-Aminophenolchlorhydrat in 20 ccm Wasser mit 1 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und gibt vorsichtig Chlorkalklösung zu, so erhält man eine violett gefärbte Lösung. Auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung färbt sich die Mischung schön grün und schließlich

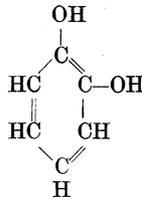
gelb unter Abscheidung von gelbem Chinonchlorimid (Ann. 175, 296; 1875). — Die wässrige Lösung des p-Aminophenolchlorhydrates wird nach Zusatz von Natronlauge an der Luft allmählich blau. Diese Färbung erhält man auch, wenn man die wässrige Lösung der Base über salpetersäurehaltige Schwefelsäure schichtet oder sie damit mischt. — Versetzt man die wässrige Lösung des p-Aminophenolchlorhydrates 1 : 10 mit Natriumcarbonatlösung, so fällt die Base in krystallinischer Form aus (schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 186 bis 188°). Sie löst sich im Überschuß des Fällungsmittels nicht auf. Versetzt man die Lösung 1 : 10 mit Natronlauge, so erhält man dieselbe Fällung, die sich im Überschuß des Fällungsmittels aber löst. Macht man denselben Versuch mit der Lösung 1 : 100, so erhält man weder mit Natriumcarbonatlösung noch mit Natronlauge eine Fällung. Löst man die Base in verdünnter Essigsäure und schüttelt mit etwas Benzaldehyd, so bildet sich Benzyliden-p-aminophenol, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 163° schmilzt (Ber. 25, 2753; 1892). — Die wässrige Lösung der Base (des p-Aminophenols) wird durch Bromwasser weiß gefällt, durch Eisenchloridlösung vorübergehend blau, dann braun gefärbt, durch Chromsäure (Kaliumdichromat + Schwefelsäure) unter Bildung von Chinon (am Geruche kenntlich) dunkel gefärbt. Sie wird schon an der Luft oxydiert.

**Reinheitsprüfung.** Beim Verbrennen dürfen 0,5 g p-Aminophenolchlorhydrat nicht mehr als 0,005 g Rückstand hinterlassen. — Schüttelt man 0,1 g des Präparates mit 2 ccm Schwefelsäure, so darf sich die Mischung nicht dunkel färben. — Erhitzt man 0,2 g des Präparates mit 0,5 g Kaliumnitrat und 1 g Natriumcarbonat, löst die erhaltene Schmelze in 20 ccm Wasser und überschüssiger Salpetersäure und gibt Bariumnitratlösung zu, so darf keine Trübung entstehen; Silbernitratlösung erzeugt hingegen in der Lösung einen weißen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. — Versetzt man die Lösung von 0,1 g p-Aminophenolchlorhydrat in 10 ccm Wasser mit Natriumcarbonatlösung, so darf keine Ausscheidung erfolgen. — Trocknet man p-Aminophenolchlorhydrat 1 Stunde lang bei 90°, so darf kein Gewichtsverlust eintreten.

**Quantitative Bestimmung.** Für technische Zwecke dürfte es genügen, die Salzsäure des p-Aminophenolchlorhydrates zu bestimmen. Man erhitzt zu diesem Zwecke in einem Platintiegel 1 g p-Aminophenolchlorhydrat mit 20 g einer Mischung von 1 Teil Natriumnitrat und 3 Teilen Calciumcarbonat, bis die Mischung rein weiß geworden ist. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in verdünnter Salpetersäure, gibt die Lösung in einen 500 ccm-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. 100 ccm dieser Lösung versetzt man mit 10 ccm Salpetersäure und 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung. Den Überschuß des Silbernitrates titriert man nach Zusatz von Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{n}{10}$ -Rhodanammonlösung zurück. 1 ccm der verbrauchten Silbernitratlösung bringt man mit 0,003647 g HCl (log. = 0,56194 — 3) in Rechnung. Reines p-Aminophenolchlorhydrat enthalte mindestens 24% Salzsäure.

**Brenzcatechin.**

Brenzcatechin (Pyrocatechin) ist o-Dioxybenzol von der Formel



Molek.-Gew. 110,08.

**Eigenschaften und Erkennungsproben.** Brenzcatechin bildet farblose, glänzende, schwach riechende, rhombische Blättchen oder säulenförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform lösen. Die wässrige Lösung reagiert sauer. Es schmilzt bei 104° und siedet bei 240 bis 245°. — Die wässrige Lösung des Brenzcatechins färbt sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung grün; gibt man zu dieser Lösung noch wenig Natronlauge, so geht die grüne Färbung in Violett über, während viel Natronlauge eine rote Färbung hervorruft. — Silbernitrat wird von Brenzcatechinlösung schon in der Kälte reduziert, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen. — Die wässrige Lösung des Brenzcatechins wird sowohl von Bleiacetat- wie auch von Bleisubacetatlösung weiß gefällt (Unterschied von Hydrochinon und Resorcin; Hydrochinon wird weder durch Bleiacetat- noch durch Bleisubacetatlösung gefällt, Resorcin wird nur durch Bleisubacetat, nicht aber durch Bleiacetatlösung gefällt). — Versetzt man die wässrige Lösung des Brenzcatechins (1 : 20) mit Phosphormolybdänsäure, so färbt sich die Mischung beständig grün (Resorcin liefert keine Färbung, Hydrochinon eine grüne Färbung, die später in Blau übergeht). Farbenreaktionen des Brenzcatechins vgl. auch Chem. Zentralblatt 1898, II, 1282; Pharmaz. Zentralhalle 39, 798; Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 252 und 34, 235; Mercks Reag.-Verz. 1916, 472.

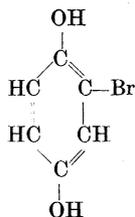
**Reinheitsprüfung.** 1 g Brenzcatechin darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Die wässrige Lösung des Brenzcatechins 1 : 10 darf beim Kochen keinen Geruch nach Phenol erkennen lassen. — Löst man 1 g Brenzcatechin in 10 ccm Natronlauge (15%) und schüttelt die Lösung mit 20 ccm Äther, so darf nach dem Verdunsten des abgehobenen Äthers in einer Glasschale kein Rückstand hinterbleiben. — Brenzcatechin löst sich in Schwefelsäure mit schwacher Rosafärbung, eine Bräunung der Schwefelsäure darf nicht eintreten. — Versetzt man die Lösung von 0,1 g Brenzcatechin in 5 ccm Wasser mit Eisenchloridlösung, so darf kein Geruch nach Chinon auftreten.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst 0,5 g Brenzcatechin in 50 ccm Wasser und läßt unter Umschwenken allmählich konz. wässrige Bleiacetatlösung zufließen. Nach dem Absetzenlassen des gebildeten Niederschlages ( $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ) prüft man mit Bleiacetatlösung, ob in der Lösung keine Fällung mehr erzeugt wird, und sammelt dann den Niederschlag auf einem gewogenen Filter. Man wäscht ihn mit Wasser aus, trocknet

ihn bei 100 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz und bringt ihn zur Wägung. Zur Kontrolle kann man den Rückstand nach dem Wägen glühen, mit Salpetersäure lösen und nach dem Verdünnen mit Wasser das Blei als Sulfat fällen und wiegen. 1 g  $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_2$  entspricht 0,3490 g Brenzcatechin, 1 g  $\text{PbSO}_4$  entspricht 0,3629 g Brenzcatechin. Nach Degener (Journ. f. prakt. Chemie **20**, 320; 1879) verfährt man folgendermaßen: Man löst 0,5 bis 1 g Brenzcatechin in einem Meßkölbchen zu 100 ccm Wasser. 10 ccm der Lösung verdünnt man mit 60 ccm Wasser, versetzt mit mäßig verdünnter Bleisubacetatlösung und sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter. Man wäscht rasch 5- bis 6mal mit Wasser aus (jedesmal bei vollem Trichter) und trocknet den Niederschlag samt Filter bei 100 bis 110°. Berechnung wie oben.

### Bromhydrochinon.

Monobromhydrochinon, das auch die Handelsbezeichnung „Adurol-Scheiring“ führt, entspricht der Formel



Molek.-Gew. 188,99.

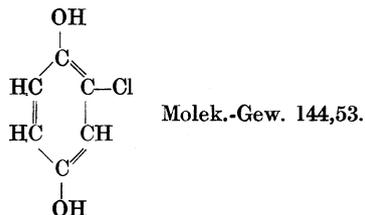
**Eigenschaften und Erkennungsproben.** Bromhydrochinon bildet farblose Blättchen, die bei 110 bis 111° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimieren. Es löst sich leicht in Wasser (mit saurer Reaktion), Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, weniger in Petroläther und Chloroform. Die wässrige Lösung bräunt sich allmählich an der Luft, schneller tritt die Färbung beim Erwärmen nach Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge ein. — Versetzt man die gesättigte, wässrige Lösung des Bromhydrochinons mit Schwefelsäure, so scheidet sich der unveränderte Körper in langen Nadeln ab. — Versetzt man die wässrige Lösung des Bromhydrochinons mit Eisenchloridlösung, so tritt Chinongeruch auf; aus der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle (Monobromchinon,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrO}_2$ ) ab, welche beim Schütteln mit Äther in diesen übergehen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhält man gelbe Krystalle vom Schmelzp. 55 bis 56°. (An Stelle von Äther kann man auch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verwenden.) Vgl. Ber. **12**, 1504; 1879 und Ann. **209**, 105; 1881. — Die Lösung von 0,05 g Bromhydrochinon in 3 ccm Schwefelsäure färbt sich mit 1 Tropfen Salpetersäure gelb.

**Reinheitsprüfung.** 0,5 g Bromhydrochinon dürfen beim Erhitzen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Löst man 1 g Bromhydrochinon in 10 ccm Natronlauge und schüttelt mit Äther (20 ccm), so darf der abgehobene Äther nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. — Erhitzt man 0,5 g Bromhydrochinon mit 1 g Kalium-

nitrat und 2 g Natriumcarbonat und löst die erhaltene Schmelze in 20 ccm Wasser, so darf Bariumnitrat nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure keine Trübung verursachen. Silbernitratlösung bewirkt hingegen einen gelblichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. — Trocknet man 1 g Bromhydrochinon 1 Stunde lang bei 90°, so darf kein Gewichtsverlust eintreten. — Schüttelt man 0,1 g Bromhydrochinon mit 2 ccm Schwefelsäure, so darf sich die Mischung nicht bräunen.

### Chlorhydrochinon.

Monochlorhydrochinon, auch unter dem Namen „Adurol-Hauff“ im Handel, entspricht der Formel

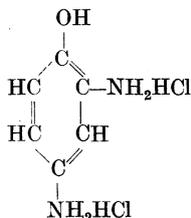


**Eigenschaften und Erkennungsproben.** Chlorhydrochinon bildet farblose Nadeln oder Tafeln, die bei 103 bis 104° schmelzen und bei 263° fast unzersetzt sublimieren. Chlorhydrochinon löst sich leicht in Wasser (mit saurer Reaktion), Alkohol und Äther. In heißem Chloroform ist es leicht, in kaltem schwer löslich. Versetzt man die gesättigte wässrige Lösung des Chlorhydrochinons mit Schwefelsäure, so krystallisiert das unveränderte Chlorhydrochinon in Prismen aus. — Silbernitratlösung wird durch die wässrige Lösung des Chlorhydrochinons allmählich reduziert, Fehlingsche Lösung wird beim Erhitzen nicht unter Abscheidung von Kupferoxydul reduziert. — Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrochinons mit Eisenchloridlösung, so tritt Chinongeruch auf. Das abgeschiedene tafelförmige Chlorchinon (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>ClO<sub>2</sub>) schmilzt bei 57°. — Löst man 0,05 g Chlorhydrochinon in 3 ccm Schwefelsäure und gibt 1 Tropfen Salpetersäure zu, so färbt sich die Mischung gelb.

**Reinheitsprüfung.** 0,5 g Chlorhydrochinon dürfen beim Erhitzen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Löst man 1 g Chlorhydrochinon in 10 ccm Natronlauge und schüttelt die Lösung mit 20 ccm Äther, so dürfen 10 ccm des abgehobenen filtrierten Äthers nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. — Erhitzt man 0,5 g Chlorhydrochinon mit 1 g Kaliumnitrat und 2 g Natriumcarbonat, löst die erhaltene Schmelze unter Zugabe überschüssiger Salpetersäure in 20 ccm Wasser und gibt Bariumnitrat zu, so darf keine Trübung entstehen. Silbernitratlösung verursacht in der Lösung einen weißen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. — Trocknet man 1 g Chlorhydrochinon 1 Stunde lang bei 90°, so darf kein Gewichtsverlust eintreten. — Schüttelt man 0,1 g Chlorhydrochinon mit 2 ccm Schwefelsäure, so darf sich diese nicht bräunen.

**Diaminophenolchlorhydrat.**

Diaminophenolchlorhydrat oder „Amidol“ entspricht der Formel



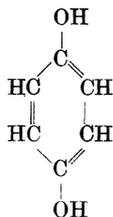
Molek.-Gew. 197,05.

**Eigenschaften und Erkennungsproben.** Diaminophenolchlorhydrat bildet farblose Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol und Äther. Die wässrige Lösung reagiert sauer und bräunt sich beim Stehen an der Luft. — Die wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung oder Kaliumdichromatlösung tief dunkelrot gefärbt. — Mischt man eine Lösung von 1 g Diaminophenolchlorhydrat in 20 ccm Wasser mit einer Lösung von 1 g neutralem Natriumoxalat, so erhält man eine reichliche Fällung (nahezu quantitativ) von weißen Krystallen (Diaminophenoloxalat), die sich in verdünnter Salzsäure, in kaustischen Alkalien, Ammoniak, Natriumsulfit- und Natriumacetatlösung löst. Mit Pikrinsäurelösung erhält man in der wässrigen Lösung des Diaminophenolchlorhydrats ebenfalls eine Fällung, das in Wasser schwer (3 : 100) lösliche Diaminophenolpikrat, seideglänzende, verfilzte Nadeln von citronengelber Farbe. — Versetzt man die wässrige Lösung des Diaminophenolchlorhydrates mit Natronlauge, so färbt sie sich an der Luft rot, versetzt man sie mit Ammoniak, so färbt sie sich blau (Bull. de la Soc. chim. de Paris, 9, 596; 1893). — Löst man 0,1 g Diaminophenolchlorhydrat und 1 g Natriumsulfit in 10 ccm Wasser und gibt Natronlauge zu, so färbt sich die Mischung bordeauxrot; gibt man an Stelle von Natronlauge Natriumcarbonatlösung zu, so erhält man eine blaugefärbte Mischung. — Die wässrige Lösung des Amidols wird durch Silbernitratlösung weiß gefällt. Fehling'sche Lösung wird beim Erhitzen mit Amidol verfärbt, aber nicht unter Abscheidung von Kupferoxydul reduziert. — Löst man 0,05 g Amidol in 5 ccm Schwefelsäure und gibt 1 Tropfen Salpetersäure zu, so färbt sich die Mischung rot. Dieselbe Färbung erhält man, wenn man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Diaminophenolchlorhydrates mit Natriumnitritlösung versetzt.

**Reinheitsprüfung.** 0,5 g Diaminophenolchlorhydrat dürfen beim Erhitzen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Erhitzt man 0,5 g Diaminophenolchlorhydrat mit 1 g Kaliumnitrat und 2 g Natriumcarbonat, löst die erhaltene Schmelze unter Zusatz überschüssiger Salpetersäure in 20 ccm Wasser und gibt Bariumnitratlösung zu, so darf sich die Lösung nicht trüben. Silbernitratlösung gibt hingegen mit der Lösung einen weißen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. — Trocknet man 1 g Diaminophenolchlorhydrat 1 Stunde lang bei 90°, so darf kein Gewichtsverlust eintreten. — Schüttelt man 0,1 g des Präparates mit 2 ccm Schwefelsäure, so darf sich diese nicht bräunen.

**Hydrochinon.**

Hydrochinon ist p-Dioxybenzol von der Formel



Molek.-Gew. 110,08.

**Eigenschaften.** Hydrochinon bildet farb- und geruchlose, sechsseitige Prismen, die bei 169° schmelzen und bei höherer Temperatur unzerstört sublimieren. Das sublimierte Hydrochinon bildet monokline Blättchen. Es löst sich in 17 Teilen Wasser von 15°, leichter in heißem Wasser, in Alkohol und Äther. In kaltem Benzol ist es schwer löslich. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer.

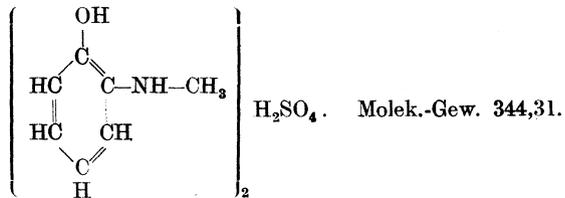
**Erkennungsproben.** Versetzt man Fehlingsche Lösung mit Hydrochinonlösung, so beginnt die Reduktion schon bei gewöhnlicher Temperatur, schreitet aber nur langsam fort. Abscheidung von Kupferoxydul erfolgt erst nach stundenlangem Stehen, beim Erhitzen sofort. Versetzt man Silbernitratlösung mit Hydrochinonlösung, so tritt die Reduktion zu metallischem Silber gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar sofort ein. Die Angabe der Literatur (Ergänzungsbuch z. Deutsch. Arzneibuch 1916, 211; Hagers Handbuch 1902, II, 83; Schmidts Pharm. Chemie 1911, II, 1112; Beilstein, Handbuch der organ. Chemie 1896, II, 938; Real-Enzykl. der Pharmazie 1905, VI, 532; Enzykl. der techn. Chemie von Ullmann 6, 473; 1919), daß Silberlösung durch Hydrochinon erst beim Erwärmen reduziert werde, ist demnach nicht den Tatsachen entsprechend (vgl. Pharm. Zentralhalle 1920, 454). — Versetzt man die wässrige Lösung des Hydrochinons (1 : 20) mit wenig Eisenchloridlösung, so färbt sie sich vorübergehend blau. Auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid verschwindet die Blaufärbung und es scheiden sich kleine, grünlich schimmernde Krystallblättchen (Chinhydrin) aus. — Die wässrige Lösung des Hydrochinons wird weder von Bleiacetat- noch von Bleisubacetatlösung gefällt (Unterschied von Resorcin und Brenzcatechin). — Versetzt man die wässrige Lösung des Hydrochinons (1 : 20) mit Phosphormolybdänsäurelösung, so färbt sich die Mischung zuerst grün und dann blau. (Resorcin liefert keine Färbung, Brenzcatechin eine beständig grüne Färbung.) — Wird Hydrochinon mit konz. Schwefelsäure erwärmt und die erhaltene Mischung in verdünnte Natriumcarbonatlösung gegossen, so zeigt die gelbe Flüssigkeit eine violette Fluoreszenz, die nach Zusatz von Natronlauge in eine intensiv blaue Fluoreszenz übergeht (Ber. 40, 838; 1907).

**Reinheitsprüfung.** 1 g Hydrochinon darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Die Hydrochinonkrystalle müssen vollkommen farb- und geruchlos sein (Chinon). — Die wässrige Lösung darf beim Kochen keinen Geruch nach Phenol abgeben und sich mit Eisenchlorid nicht dauernd violett färben. — Schüttelt man

die Lösung von 1 g Hydrochinon in 10 ccm Natronlauge mit 20 ccm Äther, filtriert den Äther und verdunstet 10 ccm davon in einer Glasschale bei gelinder Wärme, so darf kein Rückstand hinterbleiben.

### Methyl-o-Aminophenolsulfat.

Das Sulfat des Methyl-o-Aminophenols, das in molekularer Mischung mit Hydrochinon als „Ortol“ in den Handel kommt, entspricht der Formel



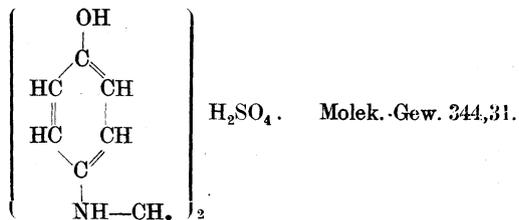
**Eigenschaften.** Methyl-o-Aminophenolsulfat bildet farblose, rhombische Tafeln, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Äther.

**Erkennungsproben.** Löst man Methyl-o-Aminophenolsulfat in Wasser, gibt Natriumcarbonat zu und schüttelt mit Äther, so geht die Base in diesen über und krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels in Krystallen, die sich an der Luft leicht färben und bei 80° unter Zersetzung schmelzen. — Versetzt man die Lösung der Base in Wasser (1 : 20) mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, so erhält man eine bordeauxrote Lösung, welche Chinongeruch erkennen läßt. — Versetzt man die Lösung des Methyl-o-Aminophenolsulfates (1 : 100) mit Salzsäure und Bariumchloridlösung, so entsteht ein weißer, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Methyl-o-Aminophenolsulfat darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,01 g Asche hinterlassen. — Schüttelt man 0,1 g des Präparates mit 2 ccm Schwefelsäure, so darf sich diese nicht bräunen. — Schüttelt man die freie Base des Methyl-o-Aminophenolsulfates in verdünnter Essigsäure unter Erwärmen mit Salicylaldehyd, so bildet sich bei Anwesenheit wesentlicher Mengen von o-Aminophenol Oxybenzyliden-o-Aminophenol, feine rote Nadeln, die bei 175° schmelzen (Ber. 25, 2755; 1892).

### Methyl-p-Aminophenolsulfat.

Das Sulfat des Methyl-p-Aminophenols, auch unter der Bezeichnung „Metol“ bekannt, entspricht der Formel



**Eigenschaften.** Metol bildet farblose Nadeln oder Prismen, die sich beim Erhitzen auf etwa 230° zersetzen, ohne zu schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther.

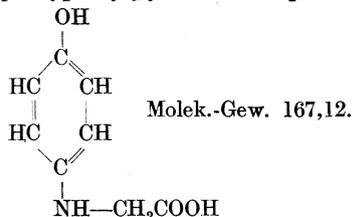
**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung des Metols mit Silbernitratlösung, so bildet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag, der sich allmählich unter Reduktion grau färbt. — Erhitzt man Fehlingsche Lösung mit Metol, so scheidet sich Kupferoxydul ab. — Gibt man zu der wässrigen Metollösung Eisenchloridlösung (stark verdünnt), so färbt sich die Mischung langsam violettblau. — Versetzt man die Lösung von 0,05 g Metol in 5 ccm Schwefelsäure mit 1 Tropfen Salpetersäure, so färbt sich die Mischung gelbgrün. — Säuert man die wässrige Lösung des Metols mit Salzsäure an, gibt Natriumnitritlösung zu und mischt mit einer Lösung von  $\alpha$ -Naphthol in Natronlauge, so färbt sich die Mischung allmählich blau und später rot. — Säuert man die wässrige Metollösung (1 : 20) mit verdünnter Schwefelsäure an und gibt Natriumnitritlösung (1 : 5) zu, so scheiden sich feine verfilzte Nadeln von Nitrosometol ( $C_6H_4OH \cdot N \cdot CH_3 - NO$ ) ab. — Löst man Metol in Wasser, setzt Natriumcarbonatlösung zu und schüttelt mit Äther aus, so geht die Metolbase in den Äther über. Sie hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als dickes Öl, das sich in Benzol löst. Aus Benzol krystallisiert sie in Krystallen vom Schmelzp. 85 bis 87° — Löst man 2 g Metol in 50 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, gibt unter Umschütteln allmählich 15 g Bleisuperoxyd zu und schüttelt die erhaltene Mischung nach dem Erkalten mit Äther aus, so erhält man eine ätherische Lösung von Chinon, das beim Verdunsten des Äthers in Krystallen vom Schmelzp. 114 bis 116° zurückbleibt. — Man löst 3,5 g Metol in möglichst wenig Wasser und ebenso 1,1 g Hydrochinon in der gerade nötigen Menge Wasser, mischt beide Lösungen und gibt wasserfreies Natriumsulfit zu. Es bilden sich schuppenförmige Blättchen (Metochinon) von der Zusammensetzung  $2 C_6H_4 \cdot OH \cdot NH - CH_3 + C_6H_4OH \cdot OH$ , die aus Wasser umkrystallisiert, bei 135° schmelzen. Unter gleichen Bedingungen bildet sich beim Mischen von 2 Molekülen Metol und 1 Molekül Chlorhydrochinon Chloranol vom Schmelzpunkt 99 bis 100°. Vgl. Chem. Zentralblatt 1906, II, 1224 und 1913, II, 1526. — Versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Metols (1 : 100) mit Bariumchloridlösung, so entsteht ein weißer in Salzsäure unlöslicher Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Metol darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,01 g Rückstand hinterlassen. — Schüttelt man 1 g Metol mit 2 bis 3 ccm Salzsäure (1,19), so muß es sich vollständig lösen. Ein unlöslicher Rückstand zeigt nicht methyliertes p-Aminophenol an (Moniteur scient. 23, I, 173; 1903; Analyst 44, 22; 1919; Chem. Zentralblatt 1909, I, 1367; Ber. 25, 2755; 1892). — Schüttelt man 0,1 g Metol mit 2 ccm Schwefelsäure, so darf sich diese nicht bräunen.

**Quantitative Bestimmung.** Powell gründet eine titrimetrische Bestimmung des Metols auf dessen Verhalten gegenüber Chlor. Vgl. Chem. Zentralblatt 1919, II, 896.

**Oxyphenylglycin.**

p-Oxyphenylglycin oder p-Oxyphenylglykokoll entspricht der Formel



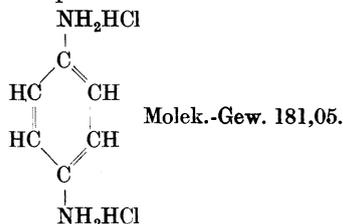
Es ist auch unter der Bezeichnung „Glycin“ im Handel.

**Eigenschaften.** p-Oxyphenylglycin bildet farblose Blättchen, die beim Erhitzen unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in wässrigen Alkalien, wenig in Wasser und Alkohol; in Äther ist es unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral. — Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchloridlösung blutrot, auf Zusatz von Kupfersulfat und Natronlauge grün. — Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird bei vorsichtiger Zugabe von Chlorkalklösung dunkelviolett und bei weiterem Zusatz des Reagenzes hellgelb. — Versetzt man Glycin mit einer Lösung von Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlendioxyd, und die Mischung riecht nach Chinon. — Erhitzt man Glycin auf 200°, so verliert es nicht an Gewicht, zum Unterschied von o-Oxyphenylglycin, das bei 100 bis 105° nahezu 20% Wasser verliert unter Bildung eines Anhydrides, das über 143° nochmals Wasser verliert (Journ. f. prakt. Chemie 29, 291; 1884). — Bei der Acetylierung liefert Glycin Acetyl-p-oxyphenylglycin vom Schmelzp. 203°. (Bull. de la Soc. chim. de Paris 33, 783; 1905).

**Reinheitsprüfung.** Erhitzt man 1 g Glycin, so darf nicht mehr als 0,02 g Rückstand hinterbleiben. — 0,2 g Glycin müssen sich sowohl in 5 ccm verdünnter Salzsäure, als auch in 5 ccm Natronlauge (15%) vollständig auflösen. — Schüttelt man die mit Natronlauge bewirkte wässrige Lösung des Glycins mit 20 ccm Äther, filtriert den Äther und verdunstet 10 ccm davon in einer Glasschale, so darf kein Rückstand hinterbleiben. Ebenso darf die Lösung in Salzsäure an Äther nichts abgeben. — Schüttelt man 0,1 g Glycin mit 2 ccm Schwefelsäure, so darf sich diese nicht braun färben.

**p-Phenylendiaminchlorhydrat.**

p-Phenylendiaminchlorhydrat entspricht der Formel



**Eigenschaften.** p-Phenylendiaminchlorhydrat bildet weiße bis rötliche Krystalle, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol; in Äther ist es unlöslich.

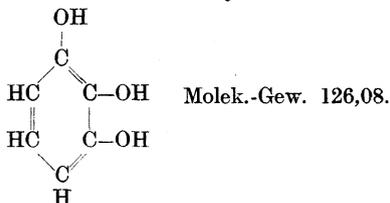
**Erkennungsproben.** Versetzt man 10 ccm einer Lösung von p-Phenylendiaminchlorhydrat mit einer Lösung von 1 g Acetaldehyd in 100 ccm 50 proz. Alkohol, die mit Essigsäure angesäuert wurde, erwärmt die Mischung und läßt erkalten, so erhält man eine orangerot gefärbte Mischung ohne Fluoreszenzerscheinung; unter den gleichen Bedingungen gibt m-Phenylendiaminchlorhydrat Gelbfärbung mit grüner Fluoreszenz. — Erhitzt man die Lösung von p-Phenylendiaminchlorhydrat mit Natriumhypochlorit im Überschuß, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag (Chinondichlordiimid), der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 124° schmilzt. — Versetzt man die Lösung des p-Phenylendiaminchlorhydrates mit Schwefelwasserstoff und wenig Eisenchloridlösung und erwärmt die Mischung, so erhält man eine intensiv violett gefärbte Flüssigkeit (Lauths Violett). — Gibt man zu einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von p-Phenylendiaminchlorhydrat und Anilin nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure Eisenchloridlösung, so entsteht eine blaue Färbung (Indaminreaktion). — Fichtenholz wird durch p-Phenylendiaminchlorhydratlösung dauernd rot gefärbt. Alkalien verhindern diese Färbung. — Schüttelt man eine alkalisch gemachte wässrige Lösung des p-Phenylendiaminchlorhydrates mit Äther aus und läßt diesen bei gelinder Wärme verdunsten, so erhält man die freie Base (farblose Tafeln), die sich an der Luft allmählich bräunt. Sie schmilzt bei nahezu 140° (o-Phenylendiamin schmilzt bei 102°, m-Phenylendiamin bei 63°). Erhitzt man die Base mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, so tritt Chinongeruch auf.

**Reinheitsprüfung.** Erhitzt man 0,5 g p-Phenylendiaminchlorhydrat, so darf nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterbleiben. — Die wässrige Lösung des Präparates (1 : 20) soll klar und farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt sein. — Versetzt man die Lösung 0,2 : 10 mit etwas Salzsäure, so soll sie weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Bariumchloridlösung verändert werden. — Man löst 1 g p-Phenylendiaminchlorhydrat in 20 ccm Wasser und schüttelt die Lösung nach Zusatz von 10 ccm Natronlauge mit 30 ccm Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers trocknet man die erhaltene Base im Exsiccator über Schwefelsäure. Löst man 0,2 g der Base in 2 ccm Wasser und 2 ccm absolutem Alkohol und gibt einige Tropfen einer heißen Phenanthrenchinonlösung in Eisessig (1 : 50) zu, so dürfen beim Erhitzen zum Sieden nicht sofort gelbe Nadeln abgeschieden werden (Prüfung auf o-Phenylendiamin). — Man löst 0,2 g der Base in 5 ccm Wasser, gibt 1 ccm Natriumnitritlösung (1 : 10) und 2 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und schüttelt mit 2 g Natriumchlorid. Filtriert man die erhaltene Mischung, so dürfen auf dem Filter keine braune Flecke zurückbleiben (Bismarckbraun bei Gegenwart von m-Phenylendiamin).

**Quantitative Bestimmung.** Bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator läßt sich das p-Phenylendiaminchlorhydrat mit Kalilauge titrieren. Man löst zu diesem Zwecke 1 g des Präparates in 50 ccm Wasser, gibt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und läßt  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge bis zum Eintritt der Rosafärbung zufließen. 1 ccm  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge setzt man mit 0,04526 (log. = 0,65571 - 2) g p-Phenylendiaminchlorhydrat in Rechnung.

### Pyrogallol.

Pyrogallol oder Pyrogallussäure ist 1, 2, 3-Trioxybenzol von der Formel

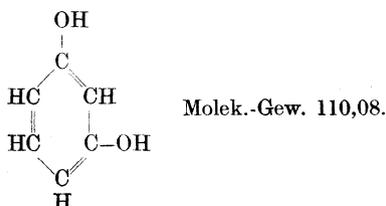


**Eigenschaften und Erkennungsproben.** Pyrogallol bildet weiße Blättchen oder Nadeln, die bei 131 bis 132° schmelzen. Es schmeckt bitter und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Es löst sich in 1,7 Teilen Wasser, 1,5 Teilen Alkohol (95%) und 1,5 Teilen Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier ganz schwach sauer. An der Luft färbt sie sich allmählich braun. — Schüttelt man Pyrogallol mit Kalkwasser, so färbt sich die Mischung zunächst violett, dann braun und schwarz unter Abscheidung eines flockigen Niederschlages. — Die frisch bereitete wässrige Lösung des Pyrogallols wird durch Ferrosulfatlösung indigoblau und durch Eisenchloridlösung braunrot gefärbt. Mit Silbernitratlösung reagiert sie unter Abscheidung von metallischem Silber. — Andere Erkennungsproben vgl. in Mercks Reag.-Verz. 1916, 472.

**Reinheitsprüfung.** Beim Veraschen darf Pyrogallol nicht mehr als 0,1% Rückstand hinterlassen. — 2 g Pyrogallol müssen sich in 5 ccm Äther (spez. Gewicht 0,72) vollständig und klar auflösen. Auf diese Art läßt sich noch 0,1% Gallussäure deutlich nachweisen, indem eine trübe Lösung entsteht oder ein geringer krystallinischer Rückstand ungelöst bleibt.

### Resorcin.

Resorcin oder m-Dioxybenzol entspricht der Formel



**Eigenschaften.** Resorcin bildet farblose Tafeln oder Prismen von eigenartigem Geruch und süßlichem, kratzendem Geschmack. Es

schmilzt, gleichviel ob kristallisiert oder sublimiert, bei 110 bis 111°. Bei 276° siedet es. Es löst sich in 1 Teil Wasser, 1 Teil Alkohol (95%), leicht in Äther und Glycerin, schwer in Benzol, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässrige Lösung des Resorcins reagiert schwach sauer gegen Lackmuspapier.

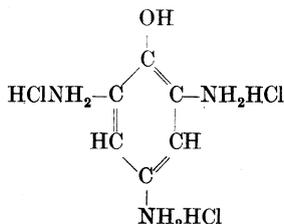
**Erkennungsproben.** Erwärmt man 0,1 g Resorcin und 0,2 g Weinsäure vorsichtig mit 20 Tropfen Schwefelsäure, so erhält man eine intensiv carminrot gefärbte Flüssigkeit. — Die wässrige Lösung des Resorcins (1 : 20) wird durch Bleisubacetatlösung weiß gefällt, nicht aber durch Bleiacetatlösung. — Erwärmt man einige Kubikzentimeter Resorcinlösung in Kalilauge (0,1 : 50) im Wasserbade und gibt einige Tropfen Chloroform (oder Chloralhydrat) zu, so färbt sich die Mischung intensiv rot. (Hydrochinon und Brenzcatechin geben diese Reaktion nicht.) — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 473.

**Reinheitsprüfung.** 0,5 g Resorcin dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Löst man 1 g Resorcin in 10 ccm Alkohol und gibt einige Tropfen Lackmoldlösung zu, so erhält man eine rotgefärbte Lösung, die auf Zusatz von 0,1 ccm n-Natronlauge violettblau gefärbt werden muß (organische Säuren). — 1 g Resorcin muß sich in 20 ccm Wasser vollkommen klar auflösen oder doch nur einen minimalen unlöslichen Rückstand erkennen lassen, der sich auf Zusatz von Alkohol löst. (Das sublimierte Resorcin des Handels enthält zuweilen Diresorcin, das in Wasser unlöslich ist.) — Die wässrige Lösung des Resorcins (1 : 20) darf beim Kochen keinen Phenolgeruch aufweisen.

**Quantitative Bestimmung.** Die Bestimmung des Resorcins kann nach der von Koppeschaar und Degener angegebenen Methode vorgenommen werden. Sie beruht auf der Umsetzung von Resorcin und Brom:  $C_6H_4(OH)_2 + 3 Br_2 = C_6HBr_3(OH)_2 + 3 HBr$ . Verwendet man einen Überschuß von Brom (in Form von titriertem Bromwasser oder einer Lösung von Kaliumbromid, Kaliumbromat und Salzsäure), so kann dieser nach Beendigung der Reaktion auf jodometrischem Wege titriert und daraus die verbrauchte Brommenge und das angewandte Resorcin berechnet werden. Vgl. Koppeschaar (Zeitschr. f. analyt. Chemie 15, 233; 1876) und Degener (Journ. f. prakt. Chemie 20, 322; 1879).

### Triaminophenolchlorhydrat.

Triaminophenolchlorhydrat entspricht der Formel



Molek.-Gew. 248,54.

**Eigenschaften.** Triaminophenolchlorhydrat bildet farblose, nicht luftbeständige Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmel-

zen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther. In Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) ist es sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung reagiert sauer.

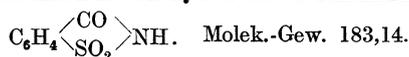
**Erkennungsproben.** Versetzt man die Lösung des Triaminophenolchlorhydrates 1 : 200 mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung, so färbt sich die Mischung sofort blau (Diimidoamidophenol). — Versetzt man die Lösung mit Silbernitratlösung, so wird alsbald metallisches Silber gebildet. — Gibt man zur wässrigen Lösung 1 : 20 Natriumpikratlösung, so erhält man sofort eine Fällung von Triaminophenolpikrat (gelbe Nadeln vom Schmelzp. 96 bis 97°). — Alkalien verursachen in der Lösung des Triaminophenolchlorhydrates sofort eine Braunfärbung, da die freie Base sehr unbeständig ist und sich sofort zersetzt. — Versetzt man die gesättigte wässrige Lösung des Triaminophenolchlorhydrates mit rauchender Salzsäure, so wird das Triaminophenolchlorhydrat fast vollständig wieder krystallinisch ausgeschieden. — (Zum Nachweis des Triaminophenols kann auch die Tatsache benützt werden, daß es unter der Einwirkung von  $\text{KClO}_3$  und Salzsäure Oxalsäure liefert.)

**Reinheitsprüfung.** Beim Veraschen darf Triaminophenolchlorhydrat nicht mehr als 1% Asche hinterlassen. — Die wässrige Lösung 1 : 100 darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden und nach Zusatz von Salzsäure durch Bariumchloridlösung nicht getrübt werden (Zinn, Sulfat). — Auf Zink prüft man besser in der Asche. Man löst die beim Verbrennen von 1 g Triaminophenolchlorhydrat erhaltene Asche in 1 ccm Salzsäure und 10 ccm Wasser, filtriert und macht mit Ammoniakflüssigkeit alkalisch. Auf Zusatz von Schwefelammon darf keine Trübung entstehen.

### III. Künstliche Süßstoffe.<sup>1)</sup>

#### Saccharin.<sup>2)</sup>

**o-Benzoesäuresulfimid.** Anhydrid der o-Sulfamidobenzoesäure.



Das reine Saccharin ist ein weißes, krystallinisches, geruchloses Pulver, welches sich in kaltem Wasser schwer, etwa 1 : 350, leicht in

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr. Bei der Bearbeitung des Artikels: „Saccharin“ wurde die in der VI. Auflage von Dr. J. Meßner besorgte Bearbeitung benutzt.

<sup>2)</sup> Unter Benutzung der Monographie des auf dem Gebiete der Saccharindarstellung bekannten Fachmannes Dr. Oskar Beyer: „Über die Kontrolle und Herstellung von Saccharin“ (Verlag von Rascher und Co., Zürich) bearbeitet.

Die Bezeichnung „Saccharin“ ist der Firma Fahlberg, List und Co. in Magdeburg-Südost geschützt. Dieser Firma ist auch für die Namen: Saccharina, Saccharinum, Saccharosin, Saccharosina, Saccharosine, Saccharosinum Wortschutz erteilt worden. Benzoesäuresulfimid wurde von der Chem. Fabrik von Heyden in Radebeul bei Dresden unter dem Namen „Zuckerin“, von den Höchster Farberwerken als „Süßstoff Höchst“ und von den Elberfelder Farbenfabriken als „Sykose“ in den Handel gebracht. Das engl. Arzneibuch 1914 bezeichnet Saccharin mit: „Glusidum“ (Gluside), die amerikanische Pharmakopoe 1916 mit Benzosulphinide (Benzosulphinide).

heißem (1 : 28) löst. Saccharin ist in Alkohol, Äther, Ammoniaklösung und in Lösungen von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien löslich. Reines Saccharin schmilzt bei 224,5°. Die Handelssorten zeigen meist einen niedrigeren Schmelzpunkt von 222 bis 223°, sind aber für den Gebrauch hinreichend rein. Das österreichische Arzneibuch VIII. verlangt den Schmelz-p. 219 bis 220°, die amerikanische Pharmakopoe IX. 219 bis 222°. Zum Lösen von Saccharin soll möglichst kalkarmes Wasser verwendet werden; längeres Kochen ist zu vermeiden, damit keine Verseifung eintritt und keine den Geschmack ungünstig beeinflussenden Stoffe entstehen. Saccharin sublimiert.

Saccharin ist eine Säure, treibt Kohlensäure und schweflige Säure aus ihren Salzen aus und macht in Acetatlösungen Essigsäure frei. Das Natriumsalz gelangt unter der Bezeichnung „leicht lösliches Saccharin“ oder „Krystallsaccharin“<sup>1)</sup> in den Handel. Es ist schwer löslich in Alkohol, während sich das Saccharin in 30 Teilen Alkohol löst. Durch Salz- oder Schwefelsäure wird aus der Saccharinnatriumlösung das Saccharin ausgeschieden.

**Erkennungsproben.** Klostermann und Scholta (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 31, 67; 1916) veröffentlichten „Kritische Betrachtungen zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Saccharin“ und empfehlen als eindeutige Reaktion die folgende, mit deren Hilfe es gelingt, noch 1 mg Saccharin mit Sicherheit zu erkennen.

Man kocht Salzsäure von etwa 10% mit Saccharin einige Minuten lang und dampft die Lösung zur Trockne ein. Der Rückstand wird in wenig flüssiger Carbonsäure (90 proz.) gelöst und die Lösung auf Phosphorsäureanhydrid getropft, von dem man eine Messerspitze voll in einen kleinen Porzellantiegel getan hat. Es erfolgt unter Erwärmen eine heftige Reaktion, wobei sich ein dunkelrot gefärbtes Produkt bildet. Wird dieses in Wasser gelöst, so erhält man eine gelbliche Lösung, die auf Zusatz von Alkali die bekannte blaurote Färbung der Phthaleine zeigt.

Da Vanillin bei diesem Verfahren ebenfalls einen roten Farbstoff gibt, so ist dasselbe, wenn es vorhanden sein sollte, vor der Ausführung der Reaktion zu entfernen. Das Parasaccharin gibt diese Reaktion nicht.

Von anderen Erkennungsproben seien die folgenden angeführt:

Man löst 2,5 g p-Nitroanilin in 25 ccm Wasser und 5 ccm konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 25 ccm Wasser, fügt eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser hinzu und ergänzt die Mischung nach gutem Umschwenken mit Wasser auf 250 ccm. Zum Nachweis des Saccharins wird dessen wässrige, schwach alkalische Lösung tropfenweise und unter Umschwenken mit der p-Diazonitranilinlösung versetzt und mit 10 ccm Äther geschüttelt. Läßt man die wässrige Schicht ab und unterschichtet mit 20 bis 30 Tropfen 10 proz. Natron-lauge, so tritt an der Grenzzone ein grüner Ring auf. Beim Umschütteln färbt sich der Äther grün. Läßt man die wässrige Schicht nochmals

<sup>1)</sup> Auch Crystallose oder Krystallsüßstoff genannt.

ab und schüttelt die Ätherlösung mit Ammoniak, dann entfärbt sich der Äther, und die wässrige Schicht wird blaugrün. (Rieglers Reaktion, Pharmaz. Centralhalle 41, 563; 1900 oder Zeitschr. f. analyt. Chemie 41, 121.)

Saccharin liefert beim Schmelzen mit metallischem Natrium Natriumsulfid, welches mit Nitroprussidnatrium nachgewiesen werden kann (violettrote Färbung). Mahlers Reaktion.

Dampft man Saccharin (mindestens 0,5 mg) mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne, übergießt den Rückstand nach dem Erkalten mit einigen Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd in 50proz. Alkohol, verteilt die Flüssigkeit in der Porzellanschale und erhitzt, ehe dieselbe wieder zusammengelaufen ist, rasch von unten her, so treten die Farben Blau, Rot und Violett auf (Lindos Reaktion).

Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 473.

**Prüfung des Saccharins.** Anorganische Stoffe: Saccharin darf nach dem Verbrennen nicht mehr als 0,5% Asche hinterlassen.

Fremde organische Stoffe: 1 g Saccharin wird in 70proz. reiner Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen am Wasserbade gelöst; die Schwefelsäure darf sich nicht dunkler als strohgelb färben. Bei Anwesenheit von Zucker tritt Braunfärbung ein.

Salicylsäure: Eine konz. Saccharinlösung darf durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt werden.

Ammoniumsalze: Beim Erhitzen von 0,5 g Saccharin, 1 g gebrannter Magnesia und 10 ccm Wasser darf Ammoniak nicht entwickelt werden.

Parasulfaminbenzoesäure (Parasaccharin): 1 g des feinst gepulverten Saccharins (nicht Krystalsaccharin) wird mit 70 bis 80 g Äther von 15 bis 20° einige Minuten gut geschüttelt. Löst sich die Substanz vollständig auf, dann ist anzunehmen, daß dieselbe höchstens Spuren von Parasaccharin enthält; bleibt ein unlöslicher organischer Rückstand, dann wird derselbe abfiltriert, bei 100° getrocknet und dessen Schmelzpunkt bestimmt. Ist derselbe höher als 225°, dann ist die Anwesenheit von Parasaccharin möglich, dessen Schmelzpt. 275 bis 280° ist. Parasaccharin ist sehr schwer in Wasser und Äther löslich; löst sich aber leicht in Alkohol. Nach Zusatz einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von  $\alpha$ -Naphthol zu der wässrigen Lösung des Parasaccharins tritt Violettfärbung ein.

Über die Bestimmung der Parasulfaminbenzoesäure siehe S. 864, ferner Herzog und Kreidl: Über eine angebliche quantitative Trennungsmethode von Saccharin und Parasulfaminbenzoesäure (Öst. Chem.-Ztg. 24, 165; 1921).

Chlorbenzoesäure: 0,5 g Saccharin mischt man unter Befeuchten mit Wasser mit 1 g chlorfreiem Calciumcarbonat, trocknet das Gemisch und glüht. Den Glührückstand löst man in Wasser und Salpetersäure und versetzt mit Silbernitratlösung, wobei keine Trübung eintreten darf.

o-Toluolsulfonamid, Blei und Arsen: siehe H. Droop, Richmond und Charles Alfred Hill (Chem. Centralblatt 1919, IV, 256).

Gutes Saccharin enthält nur Spuren von o-Toluolsulfonamid. Zum Nachweis desselben löst man 1 g Saccharin und 0,5 g Natriumbicarbonat in 5 ccm Wasser, wobei das Amid ungelöst bleibt.

**Bestimmung des Saccharins.** Saccharin kann alkalimetrisch bestimmt werden. Man löst in einem Überschuß von  $\frac{N}{10}$ -Natronlauge und titriert den Überschuß unter Anwendung von Phenolphthalein zurück.

1 ccm  $\frac{N}{10}$ -Natronlauge = 0,018314 (log. = 0,26278 - 2) g Saccharin.

Die alkalimetrische Bestimmung des Saccharins ist auch ausführbar mit Mischungen, welche ausschließlich aus Saccharin und Parasaccharin (p-Sulfamidobenzoesäure) bestehen. Näheres hierüber siehe Beyer, Chem.-Ztg. 44, 438; 1920.

O. Beyer (Chem.-Ztg. 43, 537; 1919) hat die gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung des Saccharins nachgeprüft und kommt zu dem Schluß, daß nur die Methode des Reichsgesundheitsamtes (1903) und die von Droop - Richmond - Hill (1918) brauchbar sind.

1. Die Methode des Reichsgesundheitsamtes (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 6, 861; 1903: Anweisung zur chemischen Untersuchung der künstlichen Süßstoffe).

a) Bestimmung des Saccharinstickstoffes: 0,5 bis 0,7 g Saccharin werden mit 20 ccm einer 20 proz. reinen Schwefelsäure 2 Stunden am Steigrohr zu gelindem Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit 200 ccm destilliertem Wasser, sowie mit etwa 25 ccm Natronlauge (33 proz.) stickstofffrei in geringem Überschuß versetzt (Lackmus), das hierdurch entbundene Ammoniak überdestilliert und in 50 bis 100 ccm  $\frac{N}{10}$ -Schwefelsäure aufgefangen. Aus der gefundenen Menge Stickstoff ergibt sich durch Multiplikation mit 13,072 (log. = 1,11635) die Menge des Sulfimids in der untersuchten Probe, insofern ursprünglich Ammonsalze abwesend sind.

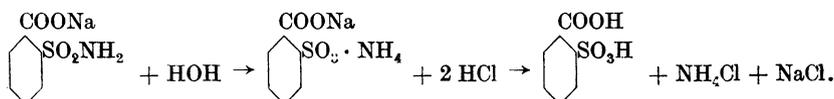
b) Bestimmung etwa anwesender Ammonsalze (mit Magnesia): Die qualitative Prüfung gibt Anhaltspunkte. Ist das Vorhandensein von Ammonsalzen in der ursprünglichen Saccharinmischung festgestellt worden, so muß vom Gesamtstickstoff die für die Ammonsalze separat bestimmte Menge Stickstoff in Abzug gebracht werden.

c) Bestimmung der Parasäure (Para-Sulfaminobenzoesäure) wird ausgeführt, wenn der Schmelzpunkt unter 220° liegt oder bei der qualitativen Prüfung die Anwesenheit von Parasäure festgestellt wurde. 1 g Saccharin (feinst gepulvert) wird mit 10 ccm Salzsäure (25 proz.) und 10 ccm Wasser am Rückflußkühler 1 bis 2 Stunden unter zeitweisem Umschütteln erhitzt. Die klare Lösung (u. U. filtrieren!) wird hierauf auf dem Wasserbade völlig eingedampft, der Rückstand mit etwa 10 ccm heißem Wasser aufgenommen und mindestens 12 Stunden stehen gelassen (Temperatur unter 10°). Die Parasäure scheidet sich dabei in glänzenden Blättchen ab, wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, im Dampftrockenschrank gut getrocknet und gewogen. Eine Schmelzpunktbestimmung (280°) ist unerlässlich.

d) Bestimmung des Sulfimidrückstandes beim Ausschütteln mit Äther: 1 bis 2 g Saccharin werden etwa viermal mit getrocknetem Äther ausgeschüttelt, filtriert und der nach dem Verdunsten des Äthers und Trocknen im Dampftrockenschrank erhaltene Rückstand gewogen (Schmelzpunkt bestimmen).

Nach den Beobachtungen Beyers gibt die Methode für die Bestimmung von Saccharin allein recht gute Resultate (meist Differenzen von 0,5 bis 1,0%). Die Bestimmung der Parasäure ist jedoch bei Anwendung von nur 1 g Substanz ungenau. Die Methode c) ist daher in der Weise abzuändern, daß 5 bis 10 g Substanz zur Analyse gelangen, wobei man die entsprechenden Mengen Salzsäure zur Zersetzung verwendet. Dabei bleibt die Erhitzungsdauer ungefähr die gleiche, wie oben erwähnt.

2. Methode H. Droop Richmond und C. A. Hill 1918 (Englische Methode). (Journ. Soc. Chem. Ind. London 1918, Bd. 37, Nr. 14 durch Chem.-Ztg. 43, 537; 1919.) Saccharin wird beim Erwärmen mit Laugen zunächst zu o-Sulfaminbenzoesäure hydrolysiert. Beim Erhitzen mit Salzsäure führt die Hydrolyse weiter zu o-sulfobenzoesäurem Ammon und schließlich zu o-Sulfobenzoesäure und Ammonchlorid:



Aus dem Chlorammon wird mit Natronlauge Ammoniak entwickelt, welches man in Säure auffängt und titriert. Aus dem gefundenen Stickstoff wird der Sulfimidgehalt berechnet.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 0,6104 g Saccharin mit 10 ccm 7,5 n-Natronlauge in einem Kölbchen während 2 Minuten unter Umschwenken gekocht, ohne zu stark einzudampfen. Hierauf setzt man, nachdem festgestellt, daß der süße Geschmack verschwunden, 15 ccm 10 n-Salzsäure hinzu und kocht die Flüssigkeit unter Zuhilfenahme eines Rückflußkühlers während weiterer 50 Minuten unter häufigem Umschütteln. Alsdann kühlt man die Lösung ab, fügt 75 ccm kaltes Wasser zu und läßt einen Luftstrom durch den oberen Teil des Kölbchens durchblasen, um die überstehenden Säuredämpfe zu beseitigen. Nach Zusatz von 15 ccm 7,5 n-Natronlauge und Siedesteinchen wird der Kolben sofort an einen wirksamen Kühler angeschlossen, der in eine zweckmäßige Absorptionsflasche, beschickt mit 20 ccm  $\frac{n}{5}$ -Salzsäure, mündet. Die Erhitzung geschieht zunächst mit kleiner Flamme, um die Luft langsam durch die Titorsäure auszutreiben. Nachher wird stärker gekocht und etwa 70 ccm überdestilliert. Hat man sich durch Prüfung eines Kondensattropfens mit Neßlers Reagens überzeugt, daß kein Ammoniak mehr übergeht, dann wird unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge titriert. Die Anzahl der durch das Ammoniak neutralisierten Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure mit 3 multipliziert, ergibt die Prozente Sulfimids.

Nach den Untersuchungen Beyers (l. c.) sind die beiden Methoden ungefähr gleich gut; bezüglich der Raschheit der Durchführung ist die englische Alkali-Säuremethode dem Verfahren des Reichsgesundheitsamts wesentlich überlegen, denn sie beansprucht nur etwa  $\frac{1}{3}$  der zur Zersetzung erforderlichen Zeit.

Eine ausführliche Anleitung zur Untersuchung des Handelsaccharins enthält die im Reichsgesundheitsamte ausgearbeitete Anweisung zur chemischen Untersuchung der künstlichen Süßstoffe. Siehe Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 6, 861; 1903.

**Süßkraft von Saccharinpräparaten.** Über den Süßungsgrad der Süßstoffe siehe Paul (Zeitschr. f. Elektrochemie 27, 539; 1921 und Zeitschr. f. Unters. Nahr. u. Genußm. 43, 137; 1922).

Das 100proz. Saccharin besitzt eine 550fache Süßkraft (S. K.). Drückt man den ermittelten Saccharingehalt eines Präparates in Prozenten (=  $a\%$ ) aus und stellt diesen Prozentgehalt im Verhältnis zu 100%, so ergibt sich die gesuchte Süßkraft aus folgender Gleichung:

$$100\% : a\% = 550 \text{ S. K.} : x \text{ S. K.}$$

Nach Paul (Chem.-Ztg. 45, 38; 1921) läßt sich der Süßungsgrad des Saccharins durch Zusatz des weniger süß schmeckenden Dulcins unverhältnismäßig stark erhöhen. Der süße Geschmack von Lösungen, die Saccharin und Dulcin gleichzeitig enthalten, ist wesentlich angenehmer als der einer gleich süßen Saccharinlösung.

Über die Bestimmung der Süßkraft nach der Anlage zu der Verordnung des österreichischen Finanzministers vom 12. Februar 1917, betreffend die Einführung des Süßstoffmonopols, siehe Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1917, S. 94 und Chem.-Ztg. 44, 438; 1920. Siehe auch Heß, Chem.-Ztg. 44, 536; 1920.

Zur Methodik der Bestimmung der Süßkraft von künstlichen Süßstoffen siehe Pauli, Chem.-Ztg. 44, 743; 1920.

Über die Prüfung von Saccharin-tabletten siehe Droop Richmond, Royce und Hill (The Analyst 43, 402 durch Chem. Centralblatt 1919, IV, 338).

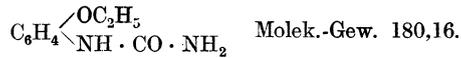
Über chemische Veränderungen in der Zusammensetzung von Saccharin-Bicarbonat-tabletten (110 fach) siehe Beyer (Chem.-Ztg. 43, 751; 1919; 44, 207; 1920).

Über die Trennung von Saccharin und Benzoesäure siehe Schowalter (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 38, 185; 1919). Die Trennung läßt sich quantitativ sehr einfach mit Tetrachlorkohlenstoff durchführen, da Saccharin, sowohl als Anhydrid wie in Form des Natriumsalzes, in Tetrachlorkohlenstoff praktisch unlöslich ist. Siehe auch Großfeld (Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Ind. 26, 143 und 159; 1920).

Über den Nachweis von Dulcin neben Saccharin siehe Dulcin S. 867.

Über die Unschädlichkeit des Saccharins siehe Gutachten des Reichsgesundheitsamtes (Chem. Techn. Wochenschrift 5, 323; 1921).

Süßstoffgesetz vom 8. April 1922 s. Pharm. Zeitg. 67, 364; 1922.

**Dulcin<sup>1)</sup>.****p-Phenetolcarbamid.**

Farblose Krystallnadeln oder weißes Pulver, in kaltem Wasser schwer löslich. Die Löslichkeit beträgt in Wasser von 15° = 1 : 800, in kochendem Wasser ist es im Verhältnis 1 : 50 löslich. Dulcin löst sich in 25 Teilen Alkohol von 90%. In Petroläther ist es fast unlöslich. Schmelzpt. 173 bis 174° (Thoms, Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 3, 140; 1893). Siehe auch Siedler, Über künstliche Süßstoffe, insbesondere Dulcin (Chem.-Ztg. 40, 853; 1916). Das Verhältnis der Süßkraft des Dulcins zu der des Rohrzuckers ist 1 : 200 bis 1 : 250. Über die Steigerung des Süßungsgrades von Saccharin durch Dulcin siehe Saccharin S. 866. Über Untersuchungen betreffend die Geschmacksveränderungen des Dulcins infolge chemischer Eingriffe siehe Thoms und Nettessheim (Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 30, 227; 1920) und Boedecker und Rosenbusch, Über die Süßkraft von Derivaten des p-Oxyphenylharnstoffes (ebenda S. 251).

**Erkennungsproben.** Die charakteristischste Reaktion für Dulcin ist die von Jorissen (Chem.-Ztg. 18 Rep. 114; 1894) angegebene. Man löst 1 bis 2 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd in verdünnter Salpetersäure und gibt so lange Natronlauge zu, bis eben ein Niederschlag entsteht. Die Lösung bringt man mit Wasser auf 15 ccm. Wenig Dulcin, in 5 ccm Wasser suspendiert und mit 2 bis 4 Tropfen Reagens 5 bis 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade erwärmt, erzeugt eine veilchenblaue Färbung, die auf Zusatz von Bleisuperoxyd in Violett übergeht.

Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 463.

Probe zur Unterscheidung des Dulcins vom Saccharin nach Thoms und Nettessheim (l. c.). Einen mit Wasser befeuchteten Glasstab, an dem einige Körnchen des fein zerriebenen zu untersuchenden Süßstoffes sich befinden, bringt man in ein Reagensglas mit etwas konz. oder rauchender Salpetersäure und zwar so, daß nur die Dämpfe der Salpetersäure mit dem an dem Glasstab haftenden Süßstoff in Berührung kommen. Dulcin färbt sich dabei nach wenigen Augenblicken intensiv orange, während Saccharin und seine Natriumverbindung unverändert und farblos bleiben (Bildung von Nitro-p-phenetolcarbamid).

**Nachweis von Dulcin neben Saccharin.** Nach Camilla und Pertusi (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 24, 248; 1912) wird die Substanz mit Wasser und gebrannter Magnesia angerieben, die Mischung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand bei 100° getrocknet. Beim Ausschütteln des mit Wasser angerührten Abdampfrückstandes geht das Dulcin in Lösung. Nach dem Entfernen des Dulcins wird die wässrige Flüssigkeit angesäuert und das Saccharin mit Äther ausgeschüttelt. Siehe auch Tortelli und Piazza (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 20, 493; 1910).

<sup>1)</sup> Auch Sucrol genannt.

**Bestimmung des Dulcins.** Um das Dulcin aus den damit gesüßten Nahrungs- und Genußmitteln zu isolieren, extrahiert man dieselben nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln für das Deutsche Reich 1899, Heft II, S. 136 mit Chloroform und bestimmt im Chloroformextrakt das Dulcin durch Ermittlung des Stickstoffgehaltes. 1 Gewichtsteil Stickstoff = 6,431 (log. = 0,80828) Teile Dulcin.

Literatur. L. Hess, Über den Süßstoff Dulcin, seine Darstellung und Eigenschaften, 2. Auflage 1921, Verlag J. Springer, Berlin.

### Glucin.

Glucin ist das Natriumsalz eines Gemisches von Sulfosäuren des aus Chrysoidin und Benzaldehyd gewonnenen Triazins (Noelting und Wegelin, Ber. 30, 2598; 1897). Es ist ein hellbräunliches Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Die Lösungen nehmen bald eine bräunliche Farbe an. In Äther und Chloroform ist es unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt sich Glucin ohne zu schmelzen. Die Süßkraft des Glucins ist etwa 100 mal so groß als die des Rohrzuckers.

**Erkennungsproben.** Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Glucins mit Salzsäure werden die Sulfosäuren, welche in Wasser fast unlöslich sind, abgeschieden.

Wird die in verdünnter Salzsäure gelöste Substanz unter Abkühlung mit Natriumnitritlösung und sodann mit einer alkalischen Lösung von  $\alpha$ -Naphthol versetzt, so entsteht eine rote Färbung. Resorcin oder Salicylsäure anstatt  $\alpha$ -Naphthol rufen eine hellgelbe Färbung hervor.

## IV. Diverse chemische Präparate.<sup>1)</sup>

### Acetaldehyd.

$\text{CH}_3 \cdot \text{COH}$ . Molek.-Gew. 44,04.

Der Acetaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche und entzündbare Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,79 und dem Siedep. 21 bis 22°. Der reinste Aldehyd des Handels (Aldehyd absolutus) hat 95 bis 98% Acetaldehyd, während der Aldehyd concentratissimus etwa 80%, der Aldehyd concentratus etwa 60% enthält.

Acetaldehyd mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis, mit Ammoniakflüssigkeit unter starker Erwärmung. Er wird durch Natronlauge gelbbraun getrübt; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen mit Aldehyd reduziert. Versetzt man 10 ccm Nitroprussidnatriumlösung mit 2 bis 3 Tropfen Piperidin und einigen Tropfen Acetaldehyd, so nimmt die Mischung eine intensiv blaue Farbe an. (Formaldehyd gibt diese Reaktion nicht.) (Über Farbenreaktionen

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr. Bei der Bearbeitung der Artikel: Acetaldehyd, Buttersäureäthylester, Gallussäure, Naphthole, Oxalsäure, Phenylhydrazin, Phthalsäure, Sulfanilsäure, Traubenzucker und Zimmtsäure wurde die in der VI. Auflage von Dr. J. Meßner besorgte Bearbeitung benutzt.

des Aldehyds siehe Zeitschr. f. analyt. Chemie **32**, 347; 1893, **37**, 47; 1898 und Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. **1916**, 457.)

**Reinheitsprüfung.** Nicht flüchtige Verunreinigungen: 50 ccm Aldehyd hinterlassen beim Verdampfen auf dem Wasserbade nicht mehr als 0,5 mg Rückstand.

**Metalle:** Aldehyd wird weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch auf weiteren Zusatz von Ammoniakflüssigkeit (bis zur alkalischen Reaktion) gefärbt oder getrübt.

**Salzsäure, Chloride:** Aldehyd wird durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert.

**Formaldehyd:** Ein Verfahren, welches gestattet, Spuren von Formaldehyd in Gegenwart von Acetaldehyd nachzuweisen, gibt Denigès (Compt. rend. **150**, 529 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **50**, 452; 1911) an. Fügt man zu 5 ccm einer wässrigen Acetaldehyd-lösung 1,2 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,66) und 5 ccm Fuchsindisulfit, so bemerkt man nach kräftigem Umschütteln auch bei längerer Einwirkung kaum eine Färbung, während bei Gegenwart von Formaldehyd eine blaue Farbe auftritt. Auf diese Weise kann man nach 5 bis 10 Minuten  $\frac{1}{100}$  mg Formaldehyd nachweisen.

**Essigsäure:** Löst man 20 ccm Aldehyd in 100 ccm Wasser und 2 ccm n-Natronlauge, so muß die Lösung auf Zusatz von Phenolphthaleinlösung rot gefärbt werden.

**Anmerkung.** Ein guter Aldehyd soll in 100 ccm nicht mehr als 0,6 g Essigsäure enthalten.

**Aceton:** Über die Bestimmung von Aceton neben Acetaldehyd siehe Hägglund (Zeitschr. f. analyt. Chemie **53**, 438; 1914).

**Gehaltsbestimmung.** Nach Bourcart (Bull. Soc. Ind. de Mulh. 1889, 558) verfährt man folgendermaßen:

Man stellt sich folgende Lösungen her: Kaliumbichromat 10 g (genau gewogen) im Liter; Schwefelsäure 10 volumproz.; Jodkalium 1 : 10; Stärkelösung; Natriumthiosulfatlösung, die auf obige Bichromatlösung genau eingestellt ist, so daß 1 ccm Thiosulfatlösung 1 ccm Bichromatlösung entspricht.

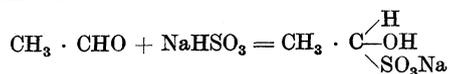
10 ccm des zu untersuchenden Aldehyds löst man mit Wasser zum Liter. 10 ccm der Aldehydlösung gibt man in eine gut verschließbare Druckflasche von 100 bis 125 ccm Inhalt, fügt 50 ccm Bichromatlösung und 20 ccm Schwefelsäure zu und erhitzt, nachdem man die Flasche verschlossen hat, 3 Stunden lang im siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flasche in ein Becherglas, gibt so viel Jodkaliumlösung zu, daß eine klare, braune Lösung entsteht, und titriert mit Thiosulfatlösung zurück. Bei der Oxydation des Aldehyds durch Chromsäure wird Essigsäure gebildet, und zwar verbraucht ein Molekül Aldehyd  $\frac{1}{3}$  Molekül Bichromat, oder 1 Molekül Bichromat oxydiert 3 Moleküle Aldehyd. Es entspricht demnach 1 ccm der verbrauchten Bichromatlösung 0,004404 g Aldehyd. Um den Prozentgehalt des untersuchten Aldehyds zu erhalten, multipliziert man die verbrauchte Anzahl von Kubikzentimetern Bichromatlösung mit 4,404 (log. 0,64385), voraus-

gesetzt, daß man mit den angegebenen Mengenverhältnissen gearbeitet hat.

Obige Methode ist unbrauchbar, wenn der Aldehyd, was bei geringeren Sorten immer der Fall ist, Alkohol enthält. Man bedient sich dann besser folgender Methode: In eine 125 ccm fassende Druckflasche bringt man 30 ccm Wasser, 20 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gewicht 0,91), 25 ccm n-Silbernitratlösung und 25 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 2 ccm Aldehyd in 100 ccm Wasser. Nachdem man die Flasche gut verschlossen, erhitzt man das Ganze etwa 8 Stunden lang im siedenden Wasserbade, läßt dann erkalten und bringt das Reaktionsgemisch in einen 250 ccm fassenden Meßkolben. Mit Wasser schwenkt man den Inhalt der Druckflasche nach und füllt bis zur Marke auf. Nachdem man gut durchgeschüttelt, läßt man absetzen und titriert von der klaren Lösung 50 ccm nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Zugabe von etwas Eisenalaunlösung mit  $\frac{n}{10}$ -Rhodanammonlösung. Auf diese Art erfährt man, wieviel Silberlösung von der angewandten Menge Aldehyd zur Umsetzung verbraucht wurde. 1 ccm n-Silberlösung entspricht 0,02202 (log. = 0,34282 — 2) g Acetaldehyd.

Se yewetz und Bardin geben eine Methode an, die auch bei Gegenwart von Alkohol, Acetal und Paraldehyd ausführbar ist. Hiernach versetzt man eine 10 proz. Lösung von Natriumsulfit mit einigen Tropfen Phenolphthalein- oder Rosolsäurelösung und neutralisiert mit Schwefelsäure. Zu der neutralen Lösung, die man auf 4 bis 5° abgekühlt hat, gibt man 10 ccm des auf ca. 7 bis 8% verdünnten Acetaldehyds und titriert dann mit n-Schwefelsäure auf farblos. Umsetzung und Berechnung ergibt sich aus der Gleichung:  $2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{CH}_3\text{COH} = (\text{NaHSO}_3 + \text{CH}_3\text{COH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . (Chem.-Ztg. **29**, Rep. 278; 1905).

Von Ripper (Monatshefte f. Chemie **21**, 1079; 1901) ist ein Verfahren angegeben worden, welches auf der Vereinigung von Acetaldehyd mit Natriumbisulfit beruht.



Das so gebundene Natriumbisulfit ist durch Jod nicht oxydierbar. Wird daher eine wässerige Lösung von Acetaldehyd mit Natriumbisulfitlösung von bekanntem Gehalt im Überschuß versetzt und nach einiger Zeit (etwa 15 Minuten) das nicht gebundene Bisulfit jodometrisch bestimmt, so kann aus dem Verbrauch an Bisulfit die Menge des Acetaldehyds berechnet werden. Wichtig ist es, das Bisulfit gegenüber dem Aldehyd in großem Überschuß anzuwenden. Rocques (Compt. rend. **127**, 524 und 764 durch Chem. Centralblatt **1898**, II, 1037; **1899**, I, 65) gibt an Stelle des von Rieter (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **34**, 237 durch Chem. Centralblatt **1896**, II, 368) benutzten Verfahrens eine Methode an. Er verwendet eine Lösung von Natriumbisulfit in 50 proz. Alkohol, löst den Aldehyd ebenfalls in 50 proz. Alkohol und erwärmt das Gemisch 4 Stunden lang im Wasserbade bei 50°.

Am empfehlenswertesten ist folgende Methode: In ein 100-ccm-Meßkölbchen gibt man etwa 20 ccm gut gekühltes Wasser, tariert auf

der analytischen Wage und fügt ungefähr 5 g Acetaldehyd (genau gewogen!) hinzu. Man füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und bringt 10 ccm der Mischung in eine Glasstöpselflasche von 500 ccm Rauminhalt, welche ca. 350 ccm Wasser und 30 ccm Normalkalilauge enthält. Nach Zusatz von 10 ccm 30 proz. säurefreiem Wasserstoffsperoxyd (Perhydrol) und vorsichtigem Umschütteln läßt man die Mischung über Nacht stehen und titriert sodann mit n-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Außerdem ist die Acidität des untersuchten Acetaldehyds zu ermitteln und in Rechnung zu setzen. Man läßt zu diesem Zwecke 10 g Acetaldehyd in 50 ccm Wasser einfließen und titriert mit n-Kalilauge. 1 ccm n-Kalilauge entspricht 0,04404 (log. = 0,64385 - 2) g Acetaldehyd.

### Acetylchlorid.

$\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ . Molek.-Gew. 78,49.

Farblose, stechend riechende, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Äther löst. Mit Wasser und Alkohol reagiert Acetylchlorid heftig. Spez. Gewicht: 1,112 bis 1,115. Siedep. 51°.

**Untersuchung auf Verunreinigungen.** 10 ccm Acetylchlorid dürfen nach dem Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Werden 5 ccm mit ca. 3 ccm Wasser zersetzt (zweckmäßig in einem Meßzylinder, auf welchen ein Trichter aufgesetzt wurde) und nach der Reaktion mit Wasser auf 20 ccm verdünnt, so soll eine vollständig klare Lösung erhalten werden.

Werden 10 ccm der bei vorstehender Prüfung erhaltenen Lösung nach Zusatz von 5 ccm Quecksilberchloridlösung (1 : 20) ca. 2 Minuten lang gekocht, so darf weder Trübung noch Abscheidung eines Niederschlages eintreten (phosphorige Säure).

10 ccm der bei der Prüfung auf in Wasser unlösliche Verunreinigungen erhaltenen Lösung werden mit Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, dann mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert und mit Ammonmolybdatlösung versetzt; es darf innerhalb einer Stunde keine Abscheidung eines gelben Niederschlages eintreten (Phosphorsäure).

**Gehaltsbestimmung.** In ein Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt, welches ca. 30 ccm Wasser enthält und gewogen worden ist, läßt man ungefähr 1 g Acetylchlorid eintropfen, schüttelt gut um, wägt nach dem Erkalten und füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

a) 20 ccm dieser Lösung werden unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge titriert.

1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge = 0,007849 (log. = 0,89481 - 3) g Acetylchlorid.

b) 20 ccm der Lösung werden nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung und 2 ccm einer kaltgesättigten Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{n}{10}$ -Ammonrhodanidlösung titriert.

1 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Silbernitratlösung = 0,007849 (log. = 0,89481 — 3) g Acetylchlorid.

Der Verbrauch an  $n_{5}^{\circ}$ -Kalilauge soll gleich sein dem an  $n_{10}^{\circ}$ -Silbernitratlösung.

### Äthyljodid.

**Jodäthyl. Äther jodatus.**

$\text{CH}_3\text{J}$ . Molek.-Gew. 155,97.

Jodäthyl ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren, insbesondere am Licht, bräunt. Spez. Gewicht bei  $0^{\circ}/0^{\circ}$ : 1,979, bei  $15^{\circ}/15^{\circ}$ : 1,943. Siedep.:  $72^{\circ}$ . 100 g Wasser lösen bei  $20^{\circ}$  0,403 g Jodäthyl.

$n_D^{18,5}$ : 1,513. Bezüglich seiner Untersuchung gilt das bei Methyljodid Gesagte.

Jodäthyl, welches für medizinische Zwecke bestimmt ist, enthält 1% absoluten Alkohol und hat daher bei  $15^{\circ}$  ein spez. Gewicht, welches zwischen 1,930 und 1,940 liegt. Wird dieses Präparat mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt, so darf letzteres keine saure Reaktion annehmen und nach Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort getrübt werden.

### Buttersäure (normal-).

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Molek.-Gew. 88,08.

Buttersäure kommt als technisches Produkt in verschiedenen Konzentrationen, 50-, 60- und 80proz., und ferner als reines Präparat, frei von Essig- und Capronsäure, in den Handel.

Farblose Flüssigkeit von essigsäureähnlichem und gleichzeitig an ranzige Butter erinnernden Geruch, löslich in Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen. Durch Calciumchlorid wird Buttersäure aus der wässrigen Lösung abgeschieden. Spez. Gewicht:  $20^{\circ}$ : 0,958. Siedep.:  $162^{\circ}$ .  $n_D^{20}$ : 1,3990. Spez. Gewicht der 50proz. Säure: 1,01 bis 1,02, der 60proz.: 1,008 bis 1,01 und der 80proz.: 1,002 bis 1,005.

**Erkennungsproben.** Wird eine Lösung von Buttersäure in Alkohol mit konz. Schwefelsäure gelinde erwärmt, so entwickelt sich der charakteristische, an Ananas erinnernde Geruch des Buttersäureäthylesters.

Charakteristisch für die Buttersäure ist ihr Calciumsalz, welches sich in heißem Wasser schwerer löst als in kaltem. Das Calciumsalz der Isobuttersäure verhält sich umgekehrt.

**Untersuchung.** Reine Buttersäure soll sich beim Verdunsten vollständig verflüchtigen und darf nach Zusatz von Salpetersäure und Silbernitratlösung höchstens schwache Opalescenz zeigen.

Über die Trennung der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure siehe Haberland (Zeitschr. f. analyt. Chemie 38, 217; 1899). Siehe auch Schütz ebenda 39, 17; 1900).

Über die Trennung der Buttersäure von Essigsäure durch Darstellung der Amylester und fraktionierte Destillation der letzteren siehe Haberland ebenda 38, 223; 1899.

Über die Bestimmung der Buttersäure neben Ameisen- und Essigsäure siehe Buchner und Meisenheimer (Ber. 41, 1416; 1908).

Gehaltsbestimmung durch Titration mit n-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator.

1 ccm n-Kalilauge = 0,08808 (log. = 0,94488 - 2) g Buttersäure.

### Buttersäureäthylester.

#### Äthylbutyrat.

$C_3H_7 \cdot COOC_2H_5$ . Molek.-Gew. 116,13.

Der Buttersäureäthylester ist eine farblose, in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther lösliche Flüssigkeit, welche in verdünntem Zustande einen angenehmen, ananasähnlichen Geruch und Geschmack besitzt. Sein spez. Gewicht ist 0,884, sein Siedep. 118 bis 120°. Handelssorten aus technischer Buttersäure sieden zwischen 90 und 125° und haben ein spez. Gewicht von 0,88 bis 0,89.

**Reinheitsprüfung.** Nicht flüchtige Stoffe: 10 ccm Buttersäureäthylester dürfen beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

Salzsäure und Schwefelsäure: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäthylester mit 10 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser weder durch Silbernitratlösung, noch durch Bariumchloridlösung verändert werden. (Mit Lackmuspapier läßt sich die Prüfung nicht ausführen, da das Wasser infolge freigewordener Buttersäure immer sauer reagiert.)

Säuregehalt: Bei sehr guten Präparaten ist die Säurezahl nicht größer als 1; bei den meisten Handelspräparaten beträgt sie weniger als 5.

Esterzahl von Handelspräparaten aus technischer Buttersäure = 450 bis 500. Buttersäureäthylester aus reiner Buttersäure zeigt die Esterzahl 480 bis 485.

Wasser: In dem 10fachen Volumen Benzol muß sich Buttersäureäthylester ohne Trübung auflösen. Chemisch reiner, absolut wasser- und alkoholfreier Buttersäureäthylester mischt sich auch mit Petroläther (Siedep. 50 bis 75°) und sogar mit offizinellem Paraffinöl vollkommen klar.

Alkohol: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäthylester mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf sich nach der vollständigen Trennung der beiden Flüssigkeiten das Volumen der Chlorcalciumlösung nicht verändert haben.

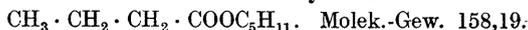
Anmerkung. Buttersäureester kommt in alkoholischer Lösung als Ananasäther in den Handel. Der Gehalt an Ester läßt sich in solchen Sorten durch Ausschütteln mit dem mehrfachen Volumen gesättigter Chlorcalciumlösung annähernd genau bestimmen.

Die genaue Bestimmung des Alkohols, wie sie für steueramtliche Atteste oft nötig ist, und des Estergehaltes in konzentrierten oder verdünnten Handelssorten nimmt man in folgender Weise vor:

In einem 200 bis 250 ccm fassenden Kölbchen von Jenaer Glas erhitzt man 25 g Buttersäureäthylester mit einer Lösung von 22 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser am Rückflußkühler, bis vollkommene Verseifung eingetreten ist. Bei hochprozentigem Buttersäureäthylester erkennt man diesen Zeitpunkt daran, daß die anfangs vorliegenden Schichten von Ester und Kalilauge einer einheitlichen strohgelben Mischung Platz gemacht haben. Man erhält dann diese Mischung noch ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde im Sieden. Bei niedrigprozentigem Buttersäureäthylester (d. h. bei Mischungen von wenig Ester und viel Weingeist) erhitzt man, wenn keine Schichtenbildung wahrnehmbar sein sollte, die genannte Mischung eine Stunde lang am Rückflußkühler so stark, daß sie sich konstant im Sieden befindet. Die Verseifung muß also auf freier Flamme oder über dem Drahtnetze vorgenommen werden. Hierauf läßt man das Ganze erkalten, läßt durch das Kühlerrohr 62 ccm Wasser zufließen und destilliert bei schräg gelegtem Kühler und unter Verwendung eines Kugelaufsatzes 100 g ab (Vorsicht, daß keine Lauge überspritzt und kein Alkohol verdunstet!). Aus dem spez. Gewicht des Destillates berechnet man den Alkoholgehalt desselben (nach der Tabelle von Windisch, vgl. Bd. IV) und daraus den Alkoholgehalt des untersuchten Esters in Gewichtsprozenten. (Für steueramtliche Atteste multipliziert man die erhaltene Prozentzahl mit 1,25 und erhält so eine Zahl, die angibt, wieviel Liter Alkohol in 100 Kilo des untersuchten Buttersäureäthylesters enthalten sind und zur Steuerrückvergütung angemeldet werden können. Hat man z. B. 60 Gewichtsprozent Alkohol gefunden, so gibt  $60 \cdot 1,25 = 75,0$  an, daß 100 Kilo Ester 75 l Alkohol enthalten.) Hat man so den freien und an Buttersäure gebundenen Alkohol bestimmt, so erfährt man den Gehalt an gebundenem Alkohol bzw. von reinem Ester, indem man eine gewogene Menge des Buttersäureäthylesters bei Siedehitze mit überschüssiger  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge verseift und mit Hilfe von  $\frac{n}{2}$ -Salzsäure und Phenolphthalein zurücktitriert. 1 ccm der durch den Ester bzw. die Buttersäure gebundenen  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge entspricht 0,058065 g Buttersäureäthylester oder 0,023029 an Buttersäure gebundenem Alkohol.

Aus der Differenz der Gesamtalkoholmenge und der im Ester gebundenen Alkoholmenge ergibt sich die in dem untersuchten Ester enthaltene Menge freien Alkohols. Man kann infolgedessen durch die beiden angegebenen Bestimmungen alle nötigen Daten, d. h. den Gehalt an reinem Ester, an Alkohol und Wasser, leicht berechnen.

#### Buttersäureamylester.



Der Isoamylester der Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit mit einem an Birnen erinnernden Geruch. Spez. Gewicht: 0,870. Siedep.:  $178^\circ$ . Das spez. Gewicht technischer Sorten schwankt zwischen 0,850 und 0,870. Dieselben destillieren innerhalb etwa  $30$  Graden.

**Prüfung.** Der Ester soll gegen angefeuchtetes Lackmuspapier neutral reagieren. Falls saure Reaktion angezeigt wird, ist die Bestimmung der Säurezahl erforderlich.

Auf Wasser wird geprüft durch Mischen von 10 ccm Ester mit 15 ccm Petroleum. Die Mischung soll vollkommen klar sein.

Das wichtigste Kriterium für die Beurteilung liefert die Esterzahl, die in der üblichen Weise bestimmt wird (vgl. Abschnitt „Fette und Öle“ S. 565). Theoretischer Wert für die Esterzahl: 354.

### Essigsäureanhydrid.

$(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ . Molek.-Gew. 102,07.

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei  $137^\circ$  siedet. Spez. Gewicht: 1,085. Orton und Jones (Journ. Chem. Soc. London 101, 1720 durch Chem. Centralblatt 1912, II, 2056) fanden für reines Essigsäureanhydrid folgende Konstanten: Siedep.  $760$ :  $139,55^\circ$ .  $D_{4}^{15}$ : 1,0876,  $D_{4}^{20}$ : 1,0820.  $n_{\text{HC}}^{9,5}$ : 1,39311,  $D_{4}^{9,5}$ : 1,0935,  $n_{\text{HC}}^{15}$ : 1,39069,  $D_{4}^{15}$ : 1,0873.

100 g Essigsäureanhydrid lösen bei  $15^\circ$  ca. 2,7 g Wasser. Bringt man Essigsäureanhydrid in Wasser, so mischt es sich zunächst nicht mit demselben, sondern sinkt darin unter, allmählich jedoch löst es sich zu Essigsäure.

**Untersuchung auf Verunreinigungen.** Als Verunreinigungen kommen hauptsächlich in Betracht: Salzsäure und organische Chlorverbindungen, schweflige Säure und Schwefelsäure. Zum Nachweis der ersteren wird die Lösung von 2 g Essigsäureanhydrid in 50 ccm n-Kalilauge eingedampft und der Abdampfrückstand geglüht. Wird der Glührückstand in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,150 bis 1,152) und mit Silbernitrat versetzt, so darf höchstens Opaleszenz eintreten.

Auf schweflige Säure wird geprüft, indem man die Lösung von 10 ccm Essigsäureanhydrid in 200 ccm Wasser nach Zusatz von Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung titriert. Bis zum Eintritt der Blau- resp. Violettfärbung dürfen höchstens 0,3 ccm verbraucht werden.

Zur Prüfung auf Schwefelsäure wird eine Lösung von 10 ccm Essigsäureanhydrid in 50 ccm Wasser mit Baryumchloridlösung versetzt. Abscheidung von Baryumsulfat darf innerhalb 15 Stunden nicht eintreten, wenn eine reine Qualität vorliegt.

Beim Erhitzen soll sich Essigsäureanhydrid (10 ccm) verflüchtigen, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** Die Methode von Menschutkin und Wasiljeff (Journ. d. russ. physikal.-chem. Ges. 21, 192; 1889) beruht darauf, daß Essigsäureanhydrid beim Behandeln mit frisch destilliertem Anilin nach folgender Gleichung unter Bildung von Acetanilid reagiert:  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ , während Essigsäure nicht verändert wird. Die Brauchbarkeit dieser Methode ist angezweifelt worden. Nach Erfahrung des Autors gibt sie richtige Werte, wenn man das Anhydrid mindestens 1 Stunde bei Zimmertemperatur mit Wasser in Berührung läßt. Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt:

Ungefähr 2 g Essigsäureanhydrid werden in ein Kölbchen, welches ca. 50 ccm Wasser enthält, genau eingewogen (Einwage =  $a$ ). Nach

Zusatz von weiteren 50 ccm Wasser läßt man unter öfterem Umschwenken 2 bis 3 Stunden stehen und titriert sodann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n-Kalilauge (Anzahl ccm =  $\alpha$ ).

Man wägt ein Kölbchen, welches ca. 20 ccm frisch destilliertes Anilin enthält, läßt sodann ungefähr 2 ccm Essigsäureanhydrid (unter Kühlen mit Eis) zufließen und ermittelt nach dem Erkalten das Gewicht der zugesetzten Menge Anhydrid (=  $b$ ). Nach zweistündigem Stehen setzt man 90 ccm Wasser hinzu und titriert unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n-Kalilauge (Anzahl ccm =  $\beta$ ).

$$\text{Berechnung: } \frac{\alpha}{a} - \frac{\beta}{b} \cdot 10,207 = \% \text{ Essigsäureanhydrid.}$$

Gute Präparate des Handels enthalten 90 bis 95% Essigsäureanhydrid.

Edwards und Orton (Journ. Chem. Soc. London 99, 1181 durch Chem. Centralbl. 1911, II, 528) verwenden zur Bestimmung des Essigsäureanhydrids 2, 4-Dichloranilin, welches sich unter den erprobten Anilinen als besonders brauchbar erwiesen hat; sie führen das Anilid in Chloramin über und bestimmen letzteres jodometrisch.

In Gemischen von Essigsäureanhydrid und Essigsäure kann die Bestimmung der beiden Bestandteile auch durch indirekte Analyse in der folgenden Weise erfolgen.

5 g Essigsäureanhydrid werden in einem Meßkölbchen von 50 ccm Inhalt in Wasser gelöst. 20 ccm dieser Lösung werden nach Zusatz von 50 ccm n-Kalilauge zum Sieden erhitzt und sodann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n-Salzsäure titriert. Ist die auf diese Weise gefundene Menge von Gesamtessigsäure [1 ccm n-Kalilauge = 0,06004 (log. = 0,77844 - 2) g  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ]  $a$ , die des angewendeten Anhydrids  $b$ , die des in demselben enthaltenen Anhydrids  $x$  und die der Essigsäure  $y$ , so ist

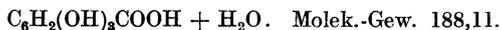
$$x = \frac{a - b}{m - 1} \quad \text{und} \quad y = \frac{mb - a}{m - 1}$$

$m$  ist der Faktor  $\frac{2 \text{ Mol. Essigsäure}}{1 \text{ Mol. Anhydrid}} = 1,1765$  (log. = 0,07042).

Besonders bemerkt wird, daß der Titer der n-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein genau bekannt sein muß, da bei der indirekten Analyse bekanntlich jeder Fehler bei der Ausrechnung sich so sehr vervielfacht, daß es unmöglich ist, annähernd richtige Resultate zu erzielen.

Die Berechnung des Gehaltes an Essigsäureanhydrid kann auch auf einfachere Weise erfolgen. Man berechnet aus dem Laugenverbrauch den Prozentgehalt an Essigsäure und multipliziert die Anzahl Prozente über 100% mit 5,67 (log. = 0,75358).

### Gallussäure.



Reine Gallussäure kommt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln oder Prismen in den Handel, die einen säuerlichen, zu-

sammenziehenden Geschmack besitzen und bei 220° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Gallussäure löst sich in 85 Teilen Wasser von 15° und in 3 Teilen siedendem Wasser, in 6 Teilen Alkohol und 10 Teilen Glycerin. In reinem Äther ist sie schwer löslich, um so leichter aber, je alkoholreicher der verwendete Äther ist.

**Erkennungsproben.** Eisenchlorid erzeugt in der Lösung von Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag. Die mit überschüssigem Alkali versetzte wässrige Lösung wird beim Stehen an der Luft rotbraun bis schwarz. Durch Cyankalium wird die wässrige Lösung rot gefärbt.

(Unterscheidungsreaktionen von Gallus- und Gerbsäure siehe Zeitschrift f. analyt. Chemie 28, 103, 351; 1889; 31, 88; 1892; 35, 590; 1896; Pharmaz. Centralhalle 1899, 302 und Mercks Reag.-Verz. IV. Aufl. 1916, 464.)

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 1 g Gallussäure darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure: Die heiße, wässrige Lösung der Gallussäure (1 : 20) darf durch Bariumchloridlösung nicht verändert werden, oder es darf nur eine sehr geringe Opalescenz eintreten.

Wassergehalt: Trocknet man Gallussäure bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf sie nicht mehr als 10% an Gewicht abnehmen.

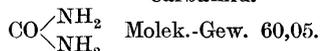
Oxydationsprodukte: Die wässrige Lösung 1 : 20 muß fast farblos sein oder darf doch nur wenig gelbbraunlich gefärbt sein.

Gerbsäure: Die wässrige Lösung von Gallussäure darf durch Eiweiß- oder Gelatinelösung nicht gefällt werden.

Über die Verfahren zur Bestimmung der Gallussäure und der Gerbsäure neben Gallussäure siehe Hinrichsen, Die Untersuchung von Eisengallustinten, Verlag F. Enke, Stuttgart 1909, 77, 85.

## Harnstoff.

### Carbamid.



Farblose, geruchfreie Krystalle von salpeterähnlichem, kühlenden Geschmack. Schmelzp. 132 bis 133°. Harnstoff löst sich in 1 Teil Wasser, 5 Teilen Alkohol und ist in Äther und Benzol fast unlöslich.

**Erkennungsproben.** Wird Harnstoff erhitzt, so schmilzt er zunächst, bei weiterem Erhitzen entweicht Ammoniak und die Schmelze wird allmählich undurchsichtig und fest. Wird diese Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Natronlauge und einigen Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt, so färbt sich die Lösung rotviolett (Bildung von Biuret). Zu langes Erhitzen zerstört das Biuret wieder.

Versetzt man eine konzentrierte wässrige Lösung von Harnstoff mit konz. Schwefelsäure oder mit gesättigter Oxalsäurelösung, so entstehen krystallinische Niederschläge von salpetersaurem bzw. oxalsaurem Harnstoff.

**Reinheitsprüfung.** Dieselbe erstreckt sich auf den Nachweis von Sulfat und Chlorid in 5proz. wässriger Lösung, ferner auf Nitrat mit Diphenylamin-Schwefelsäure.

Auf Biuret prüft man die wässrige Lösung (1 : 10) nach Zusatz von Natronlauge mit Kupfersulfatlösung; es darf keine rotviolette Färbung auftreten.

1 g Harnstoff darf nach dem Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung** (nach Mäder, Dissertation Königsberg 1912, 117). In einer Glasstöpselflasche von 300 ccm Inhalt versetzt man 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Bromid-Bromatlösung (2,7837 g  $\text{KBrO}_3$  und 12 g  $\text{KBr}$  in 1000 ccm Wasser) unter Umschütteln mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124), und fügt sofort und auf einmal so viel Kalilauge (15 proz.) hinzu, bis die rotbraune Farbe der Flüssigkeit in hellstrohgelb übergeht, wozu ca. 12 ccm erforderlich sind. Man läßt 5 Minuten verschlossen stehen, verdünnt mit 30 ccm Wasser und fügt 10 ccm der Harnstofflösung (1 g in 500 ccm Wasser = 0,02 g Harnstoff) hinzu. Hierauf neutralisiert man tropfenweise mit n-Salzsäure, was am Auftreten einer hellbraunen Farbenuanze erkannt wird. Überschuß an Salzsäure wirkt schädlich. Man schwenkt 1 Minute lang gelinde um und läßt 1 Stunde lang stehen. Nach Zusatz von 2 g Kaliumjodid und 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) wird das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Gleichzeitig führt man einen blinden Versuch (ohne Harnstofflösung) aus.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,001001 (log. = 0,00043 - 3) g Harnstoff.

Über die Bestimmung des Harnstoffs auf gasvolumetrischem Wege mit alkalischer Hypobromitlösung nach Knop-Hüfner siehe Bd. I, S. 187, ferner Frerichs und Mannheim, Arch. d. Pharmazie 256, 112; 1918.

### Hydrazinsulfat.

$\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Molek.-Gew. 130,13.

Hydrazinsulfat bildet farblose Krystalle, welche sich in 40 Teilen kaltem und 8 Teilen siedendem Wasser lösen. Die wässrige Lösung (1 : 50) reagiert gegen Lackmuspapier sauer. In Alkohol ist Hydrazinsulfat unlöslich.

**Erkennungsproben.** Hydrazinsulfat wird an seiner starken Reduktionswirkung erkannt. Setzt man zu Silber- oder Quecksilbersalzlösungen Hydrazinsulfat und Lauge, so fallen sofort die Metalle aus, während Stickstoff entweicht. Zum Unterschied von Hydroxylamin reduziert Hydrazin Goldchlorid in saurer Lösung (Curtius und Schrader, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 50, 311; 1894).

Beim Schütteln schwach alkalisch gemachter Hydrazinlösung mit Benzaldehyd entsteht das in Wasser unlösliche, bei 93° schmelzende Benzalazin.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Hydrazinsulfat soll sich beim Erhitzen verflüchtigen, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Zur Prüfung auf Chlorid verwendet man die wässrige Lösung 1 : 50 nach dem Ansäuern mit Salpetersäure.

Auf Schwermetalle prüft man die Lösung von 1 g Hydrazinsulfat in 50 ccm Wasser mit Schwefelwasserstoffwasser, wobei keine Ver-

änderung eintreten darf; auch nach Zusatz von Ammoniak- und Schwefelammonlösung darf weder Grün- oder Braunfärbung, noch Abscheidung eines Niederschlages eintreten.

**Gehaltsbestimmung.** Hydrazinsulfat kann bei Anwendung von Methylorange als Indikator mit n-Kalilauge titriert werden. 1 ccm n-Kalilauge = 0,13013 (log. = 0,11438 - 1) g Hydrazinsulfat.

Die gebräuchlichste Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Hydrazin und seinen Salzen ist die nach Stollé (Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 66, 332; 1902) mit Jodlösung unter Zusatz von Natriumbicarbonat. Siehe auch Rupp (Journ. f. prakt. Chemie 67, 140; 1903). Die Umsetzung erfolgt hierbei im Sinne der Gleichung:  $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2 + 4 \text{J} = \text{N}_2 + 4 \text{HJ}$ . 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,003253 (log. = 0,51228 - 3) g Hydrazinsulfat.

Ein anderes jodometrisches Verfahren, welches auf der Reduktion von Kaliumjodat durch Hydrazinsulfat beruht, ist von Rimini (Gazz. chim. ital. 29, I, 265; 1899; Chem. Centralblatt 1899, II, 455) angegeben worden.

Nach K. A. Hofmann und Küspert (Ber. 31, 64; 1898) kann Hydrazin durch Oxydation mit schwefelsaurer Vanadinsäurelösung und Titration der teilweise zu Vanadylsulfat reduzierten Lösung mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden.

Auf gasvolumetrischem Wege durch Messung des gemäß der Gleichung:  $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  entwickelten Stickstoffs kann Hydrazinsulfat mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung oder Mercurisalzen in alkalischer Lösung bestimmt werden. Siehe Ebler, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 47, 371 u. 377; 1905.

Über die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie siehe J. Schmidt in der Sammlung „Die chemische Analyse“ von B. M. Margosches, Verlag F. Enke, Stuttgart 1907.

### Hydroxylaminhydrochlorid<sup>1)</sup>.

$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Molek.-Gew. 69,50.

Das im Laboratorium als kräftiges Reduktionsmittel vielfach verwendete Präparat besteht aus großen, farblosen Krystallen, welche sich in 1,5 Teilen Wasser und in 15 Teilen Alkohol lösen. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier sauer.

**Erkennung.** Hydroxylamin und seine Salze werden an der stark reduzierenden Wirkung gegen Silbernitrat-, Quecksilberchlorid- und Kupfersulfatlösung erkannt. Die Reaktion geht unter starker Gasentwicklung (Stickstoff neben wenig Stickstoffoxydul) vor sich.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Hydroxylaminhydrochlorid soll sich beim Erhitzen verflüchtigen, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Wird die alkoholische Lösung (1 : 20) mit Platinchloridlösung versetzt, so darf keine Abscheidung von Niederschlag eintreten (Ammonchlorid).

<sup>1)</sup> Nach E. Mercks Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. Darmstadt.

Die Lösung von 2 g in 20 ccm Wasser wird mit Bariumchloridlösung versetzt; innerhalb 15 Stunden darf keine Abscheidung von Bariumsulfat erfolgen.

Eine Mischung von 1 g zerriebenen Hydroxylaminhydrochlorid und 3 ccm Zinnchlorürlösung darf innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

**Gehaltsbestimmung.** Von den Methoden, welche zur Bestimmung des Hydroxylamins angegeben worden sind, verdient das von Meyerlingh (Ber. 10, 1940; 1877) mitgeteilte und von Raschig (Ann. 241, 190; 1887) weiter ausgearbeitete Verfahren wegen seiner Einfachheit und Zuverlässigkeit den Vorzug. Nach demselben wird Ferrisulfat durch Hydroxylamin reduziert und das entstandene Ferrosulfat durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

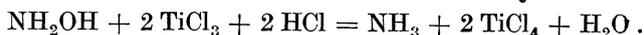


Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt. In einem Meßkölbchen von 200 ccm Inhalt löst man 1 g Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser und füllt bis zur Marke auf. 20 ccm dieser Lösung werden mit einer Lösung von 5 g Ferriammoniumsulfat in 20 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 proz.) versetzt, 5 Minuten lang gekocht, sodann mit 250 ccm ausgekochtem Wasser verdünnt und mit  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung titriert.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung = 0,003475 (log. = 0,54095 - 3) g Hydroxylaminhydrochlorid.

Andere Methoden zur Bestimmung des Hydroxylamins. Auf bromometrischem Wege nach Rupp und Mäder (Arch. d. Pharmazie 251, 295; 1913).

Nach Stähler (Ber. 42, 2695; 1909) kann Hydroxylamin bestimmt werden, wenn man dasselbe durch Titantrichloridlösung zu Ammoniak reduziert und dieses in ein bekanntes Volumen  $\frac{n}{10}$ -Säure destilliert.



Hydroxylaminhydrochlorid kann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n-Kalilauge titriert werden.

1 ccm n-Kalilauge = 0,06950 (log. = 0,84198 - 2) g Hydroxylaminhydrochlorid.

## Methylbromid.

### Brommethyl.

$\text{CH}_3\text{Br}$ . Molek.-Gew. 94,95.

Brommethyl ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck ein farbloses Gas. Beim Abkühlen kondensiert sich Brommethyl zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche bei 4,5° siedet und deren spez. Gewicht bei 0° 1,732 beträgt. Im offenen Gefäße soll Brommethyl sich rasch und ohne Rückstand verflüchtigen. Seiner Giftigkeit wegen ist bei der Verwendung größte Sorgfalt geboten.

**Methylchlorid.****Chlormethyl.**CH<sub>2</sub>Cl. Molek.-Gew. 40,49.

Chlormethyl ist unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, welches mit grünesäumter Flamme brennt. Es kondensiert sich unter gewöhnlichem Druck bei  $-22^{\circ}$  oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 5 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. 1 Vol. Wasser löst ca. 4 Vol. Chlormethyl, 1 Vol. absoluter Alkohol 35 Vol. und 1 Vol. Eisessig 40 Vol. Chlormethyl. Es kommt in kupfernen oder eisernen Zylindern verflüssigt in den Handel. Das Handelsprodukt ist gewöhnlich fast vollkommen rein. In einem offenen Gefäße soll es sich rasch und vollkommen ohne Zurücklassung übelriechender Produkte verflüchtigen. Über die Bestimmung von Chlormethyl siehe Bd. I, 300 dieses Werkes.

**Methyljodid.****Jodmethyl.**CH<sub>3</sub>J. Molek.-Gew. 141,95.

Jodmethyl ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren allmählich, rascher im Licht, infolge Jodausscheidung bräunt. Spez. Gewicht bei  $0^{\circ}$  2,334, bei  $15^{\circ}$  2,285. Siedep.  $43^{\circ}$ . 1 Vol. Jodmethyl löst sich in 125 Teilen Wasser von  $15^{\circ}$ .  $n_D^{21}$  1,5293.

Bei der Prüfung von Jodmethyl ist namentlich auf den Siedepunkt und das spez. Gewicht zu achten. Ist ein Präparat farblos und färbt es sich auch beim längeren Stehen am Licht nicht, so ist es gewöhnlich phosphorhaltig. Noch sicherer kann man auf eine Verunreinigung durch Phosphor schließen, wenn es sich durch eine Spur hinzugefügten Jods nicht gelbbraun färbt. Auch finden sich zuweilen Spuren von Schwefelverbindungen, die sich durch einen unangenehmen, lauchartigen Geruch verraten. Seiner giftigen Eigenschaften wegen ist es namentlich im Dampfzustande mit Vorsicht zu handhaben.

**Naphthole.**C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> · OH. Molek.-Gew. 144,11.

$\alpha$ -Naphthol bildet farblose, bei  $97^{\circ}$  schmelzende Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht lösen.

$\beta$ -Naphthol besteht in reinem Zustande aus farblosen oder schwach rötlichen Blättchen, die sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie  $\alpha$ -Naphthol verhalten. Die technischen Sorten kommen zumeist im geschmolzenen Zustande, in Form rötlicher oder violetter Stücke, in den Handel.  $\beta$ -Naphthol schmilzt bei  $122$  bis  $123^{\circ}$  und siedet bei  $285$  bis  $290^{\circ}$ .

Beide Naphthole lösen sich in Kali- und Natronlauge; aus diesen Lösungen werden die Naphthole durch Kohlendioxyd gefällt.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung von  $\beta$ -Naphthol zeigt auf Zusatz von Ammoniaklösung eine violette Fluorescenz;  $\alpha$ -Naphthol hingegen eine blaue.

Die wässrige Lösung von  $\alpha$ -Naphthol wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt; die von  $\beta$ -Naphthol gelb.

Eine mit Natronlauge im Überschuß versetzte Jodkaliumjodlösung wird durch  $\beta$ -Naphthol nicht verändert;  $\alpha$ -Naphthol ruft violette Trübung hervor.

Die alkoholische Lösung von  $\beta$ -Naphthol (1 : 5) wird durch Eisenchloridlösung grün gefärbt; die von  $\alpha$ -Naphthol hingegen violett. Diese Färbung verschwindet allmählich.

Schmilzt man 0,5 g  $\alpha$ -Naphthol mit 12 g Chloralhydrat 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine rote Farbe an und löst sich in Alkohol mit roter Farbe;  $\beta$ -Naphthol gibt unter den gleichen Bedingungen eine tiefblaue Farbe. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g  $\alpha$ -Naphthol zu, so entsteht nach einigem Schütteln eine sehr beständige rote Färbung;  $\beta$ -Naphthol gibt unter den gleichen Bedingungen eine chlorophyllgrüne Lösung.

Werden 2 bis 3 ccm Schwefelsäure-Titansäure-Reagens mit höchstens 0,02 g Naphthol gemischt, so färbt sich das  $\alpha$ -Naphtholgemisch lebhaft grün, das  $\beta$ -Naphtholgemisch blutrot. Versetzt man nun mit Eisessig, so bleibt die blutrote Farbe bestehen, während das Grün in Rotviolett übergeht (Denigès, Ann. Chim. anal. appl. 21, 216; 1915 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 57, 469; 1918).

Weitere Erkennungs- und Unterscheidungsproben der beiden Naphthole siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 469.

**Reinheitsprüfung.** Nachweis von Naphthalin: 1 g Naphthol muß sich in 50 ccm Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,96) ohne Rückstand auflösen; diese Lösung darf nur blaßgelb, nicht aber bräunlich gefärbt sein.

**Organische Säuren:** Werden 100 ccm Wasser mit 1 g Naphthol geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht röten.

**Nachweis von  $\alpha$ -Naphthol in  $\beta$ -Naphthol:** Eisenchloridlösung darf die heißgesättigte, Chlorkalklösung die kaltgesättigte wässrige Lösung nicht violett färben. Von beiden Reagenzien dürfen nur einige Tropfen zugesetzt werden.

Nach Liebmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 16, 294) löst man zum Nachweis geringer Mengen von  $\alpha$ -Naphthol in  $\beta$ -Naphthol 0,144 g der Substanz in einem graduierten Zylinder in 5 ccm reinem Alkohol und gibt 15 ccm Toluol zu; 0,14 g p-Nitranilin werden in 9 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, in einer Kältemischung gekühlt, mit 1 ccm n-Nitritlösung diazotiert und zur Naphthollösung gegossen. Man schüttelt, gibt etwas Wasser zu, scheidet die beiden Schichten im Scheidetrichter, schüttelt die Toluollösung mit 5 ccm Natronlauge und vergleicht die Farbe mit der Färbung von Lösungen, die auf gleichem Wege aus  $\beta$ -Naphthol mit bekanntem Gehalt an  $\alpha$ -Naphthol dargestellt worden sind. Die Lösungen verändern beim Aufbewahren ihre Farbe, müssen also jedesmal frisch bereitet werden. Es gelingt auf diesem Wege Gehalte an  $\alpha$ -Naphthol bis herab zu 0,01 g zu bestimmen.

Anorganische Verunreinigungen: Reine Naphthole dürfen nach dem Verbrennen nicht mehr als 0,1 g Asche hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** Eine acidimetrische Methode zur Bestimmung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, welche auf der Bildung schwer löslicher Pikrinsäureverbindungen beruht, ist von Küster (Ber. 27, 1101; 1894) angegeben worden.

Auf jodometrischem Wege kann  $\beta$ -Naphthol nach dem Verfahren von Messinger und Vortmann (Ber. 23, 2754; 1890) bestimmt werden. Siehe Abschnitt „Industrie des Steinkohlenteers“, Bestimmung des Phenols, S. 269. Da der Wirkungswert des Jods gegen  $\beta$ -Naphthol mit der Konzentration der Naphthollösung wechselt, so ist die von Küster (Ber. 27, 1905; 1894) aufgestellte Korrektions-tabelle anzuwenden, mit deren Hilfe man richtige Zahlen erhält.

Eine Modifikation der Methode von Messinger und Vortmann gibt Wilkie (Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, 30, 398 durch Beckurts, Jahresber. der Pharm. 46, 149; 1911) an.

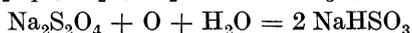
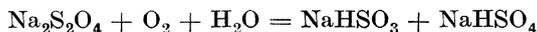
### Natriumhydrosulfit und Hydrosulfitpräparate.

#### Natriumhydrosulfit.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Molek.-Gew. 174,12.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Molek.-Gew. 210,15.

Das wasserfreie Natriumhydrosulfit ist ein weißes Pulver, das Hydrat krystallisiert in dünnen, glasglänzenden Prismen, welche im geschlossenen Gefäß während Monaten nur wenig vom Reduktionswert verlieren. Natriumhydrosulfit ist in Wasser sehr leicht löslich. Verdünnte Lösungen von Natriumhydrosulfit zersetzen sich rasch, wenn man sie ohne besondere Vorsichtsmaßregeln (Arbeiten unter Luftabschluß, Alkalischemachen der Lösungen) bereitet; sie absorbieren gemäß den Gleichungen:



energisch Sauerstoff und die anfänglich neutrale Lösung wird infolge der Bildung von Natriumbisulfit und Natriumbisulfat sauer. Über die Zusammensetzung des Natriumhydrosulfits siehe Bernthsen (Ann. 208, 141; 1881).

**Erkennungsproben.** Natriumhydrosulfit schmilzt entwässert bei beginnender Rotglut und brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Die wässrige Lösung (1 : 20) färbt sich nach Zusatz von 2 oder 3 Tropfen Salzsäure rot; beim Stehen geht die rote Farbe in Gelb über und allmählich tritt Abscheidung von Schwefel ein.

Wird die wässrige Lösung mit 5 ccm Kupfersulfatlösung versetzt, so erfolgt Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlages, dessen Farbe bald in Schwarz übergeht.

Versetzt man die wässrige Lösung (1 : 20) mit 10 ccm Fehlingscher Lösung, so tritt Abscheidung eines gelben, bald dunkelrotbraun werdenden Niederschlages ein.

Natriumhydrosulfit reduziert Indigo zu Indigoweiß, und Silberchlorid, in Ammoniaklösung gelöst, zu metallischem Silber.

**Reinheitsprüfung.** Natriumhydrosulfit, welches als kräftiges Reduktionsmittel, insbesondere in Form der Formaldehyd-Hydrosulfitpräparate in der Färberei, Druckerei und Bleicherei ausgedehnte Anwendung gefunden hat, wird auch im analytischen Laboratorium bei mannigfachen Untersuchungen verwendet. Das für letztere Zwecke bestimmte Präparat soll folgenden Prüfungen entsprechen.

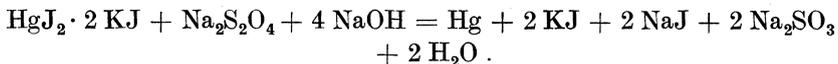
Die wässrige Lösung (1 : 20) soll unmittelbar nach der Herstellung farblos sein.

Zur Prüfung auf Chlorid wird die Lösung von 1 g Natriumhydrosulfit in 10 ccm Wasser mit 10 ccm Perhydrol (Wasserstoffsperoxyd, 30 proz.) und chloridfreier Kalilauge (Kalium hydricum puriss.) bis zur alkalischen Reaktion versetzt und zur Trockne eingedampft. Wird der Abdampfrückstand in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure und Silbernitratlösung versetzt, so darf höchstens schwache Opalescenz eintreten.

Auf Schwermetalle wird geprüft, indem man die Lösung von 1 g Natriumhydrosulfit in 10 ccm Wasser nach Zusatz von 20 ccm Salzsäure eindampft, den Abdampfrückstand in 20 ccm Wasser löst und die Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt; Braunfärbung oder Fällung darf nicht eintreten. Auch nach Zusatz von Ammoniaklösung und Schwefelammoniumlösung darf Abscheidung eines Niederschlages nicht erfolgen.

Zum Arsennachweis werden 5 g Natriumhydrosulfit in kleinen Mengen in 25 ccm arsenfreie Salpetersäure eingetragen, nach Zusatz von 10 ccm arsenfreier, konz. Schwefelsäure eingedampft und weiter auf dem Asbestdrahtnetz bis zur beginnenden Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser verdünnt und im Marshschen Apparat geprüft.

**Gehaltsbestimmung.** Zur Bestimmung des Natriumhydrosulfits sind mannigfache Verfahren vorgeschlagen worden. Eine Methode, welche vor anderen den großen Vorteil hat, daß weder der Sauerstoff der Luft, noch die in technischen Präparaten regelmäßig vorhandene schweflige Säure störend wirken, ist von Orloff (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1311; 1904 durch Chem. Centralblatt 1905, I, 692) angegeben worden. Das Verfahren beruht darauf, daß Natriumhydrosulfit aus einer alkalischen Quecksilberjodid-Kaliumjodidlösung eine äquivalente Menge Quecksilber abscheidet, welche bestimmt wird. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



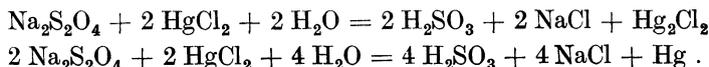
**Ausführung.** Zu 50 ccm Quecksilberchloridlösung (1 : 20) gibt man 10 g Kaliumjodid und achtet darauf, daß vollständige Lösung eintritt. Nach Zugabe von 20 ccm Natronlauge bringt man die Flüssigkeit in kreisende Bewegung und schüttet aus einem Wägeröhrchen ca. 0,15 g Natriumhydrosulfit, dessen Gewicht man durch Differenzwägung genau

ermittelt hat. Es ist hierbei darauf zu achten, daß die Substanz nicht die Glaswandung berührt und möglichst sofort vollkommene Umsetzung eintritt. Das Reaktionsgemisch muß noch 2 bis 3 Minuten lang in Bewegung gehalten werden, damit sich das Quecksilber in möglichst fein verteiltem Zustande absetzt. Letzteres wird durch ein Asbesttampon filtriert, zunächst mit verdünnter Kaliumjodidlösung und hierauf mit Wasser vollständig ausgewaschen. Es ist nicht notwendig, das Quecksilber vollständig auf das Filter zu bringen. Nun löst man das Quecksilber in 30 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung ( $\text{Hg} + \text{J}_2 = \text{HgJ}_2$ ) und titriert den Jodüberschuß mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurück. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,008706 (log. = 0,93982 - 3) g wasserfreies Natriumhydrosulfit oder 0,010508 (log. = 0,02152 - 2) g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Handelspräparate enthalten 90 bis 95%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

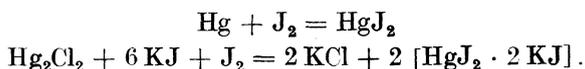
Nach diesem Verfahren kann man auch gleichzeitig die Menge der stets im technischen Hydrosulfit vorhandenen schwefligen Säure und des evtl. vorhandenen Thiosulfats bestimmen. Zu diesem Zwecke läßt man das nach dem Ausfällen des Quecksilbers erhaltene Filtrat und Waschwasser in ein Gemisch von 40 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und 30 ccm Salzsäure (25proz.) einfließen und titriert den Jodüberschuß mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurück. Bezeichnet man mit  $a$  die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, welche bei der Bestimmung des Quecksilbers erforderlich waren, mit  $b$  die Anzahl Kubikzentimeter, welche bei der Titration des Filtrates verbraucht wurden, dann gibt  $b - 2a$  die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, die zur Oxydation der in dem Natriumhydrosulfit enthaltenen schwefligen Säure notwendig sind. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,005204 (log. = 0,71634 - 3) g  $\text{NaHSO}_3$ . Der Gehalt an schwefliger Säure beträgt bei guten Handelspräparaten in der Regel weniger als 5%, berechnet auf  $\text{NaHSO}_3$ .

Zu bemerken ist, daß auch Formaldehyd alkalische Quecksilberjodidlösung reduziert ( $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KJ} + 3 \text{KOH} + \text{H} \cdot \text{COH} = \text{Hg} + 4 \text{KJ} + \text{H} \cdot \text{COOK} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ), was besonders bei der Untersuchung von Formaldehyd-Hydrosulfitpräparaten zu beachten ist.

Ein Verfahren, welches ebenfalls auf der Reduktion von Quecksilbersalzlösung beruht, wurde von Bosshard und Grob (Chem.-Ztg. 37, 438; 1913) beschrieben. Natriumhydrosulfit reduziert Quecksilberchloridlösung zu Quecksilberchlorür und Quecksilber, entsprechend den Gleichungen:



Um den Einfluß der schwefligen Säure auf das Quecksilberchlorid auszuschließen, muß eine mit Natriumbicarbonat versetzte Lösung verwendet werden. Die aus Quecksilber und Quecksilberchlorür bestehende Fällung wird unter Zusatz von Kaliumjodid in  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung gelöst.



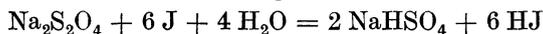
Ausführung. In 300 ccm gesättigte Quecksilberchloridlösung wird 1 g Natriumbicarbonat eingetragen, dann werden ca. 0,2 g Natriumhydrosulfit zugegeben und geschüttelt. Der Niederschlag wird auf Asbest in einem Goochtiegel gesammelt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Den Tiegel bringt man samt dem Niederschlag in ein Becherglas, gibt etwa 5 g reines Kaliumjodid, dann 5 ccm Wasser und nach 5 Minuten überschüssige  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung. Mit einem Glasstab wird umgerührt, bis der Asbest aufgeweicht ist und sich vom Tiegel losgelöst hat. Sobald der Niederschlag vollständig in Lösung gegangen ist, wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Bezeichnet man mit  $t$  die verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, mit  $a$  die angewendete Menge Natriumhydrosulfit, so berechnet sich der Prozentgehalt nach der Formel:

$$\frac{0,8706 (\log. = 0,93982 - 1) \cdot t}{a}$$

Von Bosshard und Grob (l. c.) ist auch ein acidimetrisches Verfahren zur Gehaltsbestimmung des Natriumhydrosulfits angegeben worden, welches auf der Oxydation desselben nach der Gleichung:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_4$  beruht. Als Indikator dient Phenolphthalein.

Über die Bestimmung des Gehaltes von Natriumhydrosulfit mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung siehe Schützenberger und Risler (Bull. de la Soc. chim. **19**, 152; 1873 und **20**, 145), Bernthsen (Ber. **13**, 2279; 1880), Jellinek (Zeitschr. f. anorg. Chemie **70**, 99; 1911), ferner Bosshard und Grob (Chem.-Ztg. **37**, 437; 1913). Da diese Bestimmung in indifferentem Gase oder im Vakuum ausgeführt werden muß, wenn sie zuverlässige Resultate liefern soll, so ist zur Ausführung eine komplizierte Apparatur erforderlich.

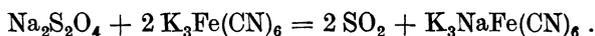
Das gleiche gilt von der Jodometrischen Methode nach Bernthsen (Ann. **208**, 162; 1881 und Ber. **43**, 503; 1910). Siehe auch Binz und Bertram (Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 168; 1905). Natriumhydrosulfit wird durch Jod nach der Gleichung:



oxydiert. Zum Auflösen des Hydrosulfits ist ausgekochtes Wasser zu verwenden. Die Oxydation geschieht mit einer Jod-Jodkaliumlösung, die mit Natriumbicarbonat versetzt ist. Der Überschuß von Jod wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Die Methode gestattet die Bestimmung von Hydrosulfit, Bisulfit, Sulfat und Thiosulfat im technischen Natriumhydrosulfit. Der Gesamtschwefel wird durch Schmelzen des Hydrosulfitpulvers mit Soda und Salpeter ermittelt; die Jodtitration ergibt die Summe des Hydrosulfit-, Bisulfit- und Thiosulfatschwefels; durch Erhitzen des Hydrosulfits mit 18proz. Salzsäure im Kohlendioxydstrome und Fällen mit Bariumchloridlösung wird der Sulfatschwefel bestimmt; die Summe des Sulfat-, Hydrosulfit- und Bisulfit-schwefels ergibt sich durch Oxydation mit alkalischer Jodlösung, Ansäuern mit Essigsäure, Neutralisieren mit Ammoniak, Fällen mit Bariumchlorid in der Kälte und Auswaschen des Niederschlages mit Salzsäure.

Über die Bestimmung des Sulfat-, Thiosulfat- und Sulfitschwefels siehe auch Binz und Sondag (Ber. 38, 3830; 1905).

Ferricyankaliummethode nach Ekker (Recueil des travaux chim. des Pays-Bas 13, 36; 1894 durch Chem. Centralblatt 1894, I, 106). Siehe auch Formhals (Chem.-Ztg. 44, 869; 1920). Diese Methode wird von A. R. Frank (Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 451; 1904) und von Binz und Bertram (Zeitschr. f. angew. Chemie 18, 168; 1905) empfohlen und beruht auf der Reaktion:



Als Indikator dient ein Tropfen Ferrosalzlösung, mit dem der geringste Überschuß von Ferricyankalium Turnbullsblau liefert. Die Titration muß in saurem oder neutralem Medium stattfinden, da Alkali Turnbullsblau löst. Bei sehr stark alkalischem Hydrosulfit ist die Alkalinität nach Zugabe von Formaldehyd (Binz, Chem. Centralblatt 1904, I, 765) zu bestimmen und dann vor der Titration soviel Essigsäure zuzufügen, daß Curcumapapier nur noch leicht gebräunt wird. Ein Vorzug dieser Methode vor anderen ist der, daß schweflige Säure auf Ferricyankalium ohne Einfluß ist; die gewöhnlichen Verunreinigungen des technischen Hydrosulfits (Sulfat, Sulfit und Thiosulfat) wirken während der Titration nicht auf Ferricyankalium ein. Nur Sulfid wirkt störend.

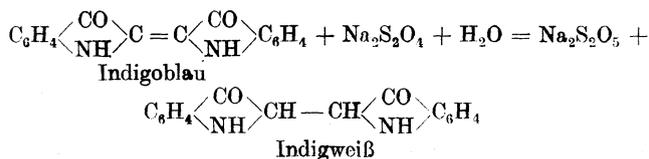
Bestimmung des Natriumhydrosulfits mittels ammoniakalischer Silberchloridlösung nach Seyewetz und Bloch (Bull. de la Soc. chim [3] 35, 293; 1906, Chem. Centralblatt 1906, II, 358). Das Verfahren beruht auf der Reaktion:



Wendet man das Vierfache der theoretisch notwendigen Chlorsilbermenge an, sorgt für reichlichen Überschuß an Ammoniak und arbeitet man bei 80°, dann tritt die Umsetzung augenblicklich ein. Das ausgeschiedene Silber kann entweder durch Wägen oder auf titrimetrischem Wege bestimmt werden. Nach den Versuchen von Bosshard und Grob (Chem.-Ztg. 37, 424; 1913) ist die Methode nicht genügend zuverlässig, da Sulfit, welche fast immer im technischen Hydrosulfit enthalten sind, Silberlösung ebenfalls reduzieren.

Über die Bestimmung des Natriumhydrosulfits durch Titration mit Ferriammoniumsulfatlösung siehe Mohr (Zeitschr. f. analyt. Chemie 12, 138; 1873), auch König und Krauch (Zeitschr. f. analyt. Chemie 19, 259; 1880) und ferner Bollenbach (Chem.-Ztg. 32, 146; 1908).

Ein in der Technik übliches Verfahren zur Gehaltsbestimmung des Natriumhydrosulfits ist die Titration mit sulfuriertem Indigo unter Verwendung von chemisch reinem Indigo („Urtyp“) als Titersubstanz. Die Methode beruht auf der Reaktion:



Betreffs der Herstellung des reinen Indigos und seiner Sulfurierung, ferner über die erforderliche Apparatur siehe die Schrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein, „Indigo rein B. A. S. F.“, S. 15ff.

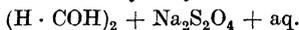
Man läßt die Lösung von Natriumhydrosulfit in einen Überschuß der sauren Indigolösung einfließen und titriert mit einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Wirkungswert zurück. Der Farbenumschlag erfolgt von Blau über Hellgrün in Gelb bis Braun. Die Titration muß unter sorgfältigem Ausschluß von Luft entweder im Leuchtgasstrom oder noch besser im Vakuum ausgeführt werden. Verwendet wird eine Indigolösung von 1 g „Urtyp“ im Liter.

Über vergleichende Versuche nach dem Indigoverfahren mit der Ekker sehen Methode siehe Binz und Bertram (Zeitschr. f. angew. Chemie 18, 170; 1905).

Monographie über „Hydrosulfit“ siehe K. Jellinek in der Sammlung Chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens 17, 1; 1912 und 18, 1; 1912, Verlag F. Enke, Stuttgart.

**Handelspräparate von Natriumhydrosulfit** (nach K. Jellinek, l. c. S. 209). Hydrosulfit fest konz. (B. A. u. S. F.): alkoholische Paste von Hydrosulfithydrat. — Hydrosulfit O (Höchst) konz.: alkalische Hydrosulfitpaste. — Eradit B = Rongalit B (B. A. u. S. F.): stark alkalische Paste von wasserfreiem Hydrosulfit mit Glycerin. — Hydrosulfit konz. (B. A. u. S. F.) Pulver, pat.: entwässertes Natriumhydrosulfit. — Zinknatriumhydrosulfit (B. A. u. S. F.). — Hydrosulfit Z (Höchst): Zinknatriumhydrosulfit mit Glycerin angeteigt.

#### **Formaldehyd-Hydrosulfit.**



Formaldehyd-Hydrosulfit ist ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Es ist als eine chemische Verbindung von 1 Mol. Formaldehyd-Natriumbisulfit und 1 Mol. Formaldehyd-Natriumsulfoxylat (siehe unten) zu betrachten, welche schon bei der fraktionierten Krystallisation in ihre Komponenten zerfällt. Zum Unterschied von Hydrosulfit reduziert Formaldehyd-Hydrosulfit Indigolösung erst in der Wärme. Siehe Bucherer und Schwalbe (Zeitschr. f. angew. Chemie 1447; 1904 und Ber. 39, 2814; 1906). Über die Titration mit Schwefelsäure und Jodlösung siehe letztere Literaturstelle.

**Handelspräparate.** Hydrosulfit N. F. (Höchst): Hydrosulfitformaldehyd. — Hyraldit A (L. Casella & Co.): Hydrosulfitformaldehyd. — Hydrosulfit N. F. W. (Höchst): Hydrosulfitformaldehyd mit Zinkweiß. — Hydrosulfit N. F. X (Höchst): Hydrosulfitformaldehyd mit Lithopone. — Hyraldit W (L. Casella & Co.): Hydrosulfitformaldehyd mit Zinkweiß.

#### **Formaldehyd-Natriumsulfoxylat.**



Über die Konstitution und Eigenschaften siehe Bazlen (Ber. 38, 1064 u. 1068; 1905) und K. Jellinek, „Das Hydrosulfit“ (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens

18, 105; 1912). Formaldehyd-Natriumsulfoxylat krystallisiert in Tafeln, welche sich in etwa der doppelten Menge Wasser lösen. Es reduziert neutrale Indigolösung erst in der Wärme, ist gegen Alkalien beständig und schmilzt bei ca. 62°. Die Lösung des Formaldehyd-Natriumsulfoxylats gibt mit Barium- oder Calciumchloridlösung keinen Niederschlag im Gegensatz zu Hydrosulfit und Formaldehydbisulfit. Mit Bisulfit bildet Formaldehyd-Natriumsulfoxylat Natriumhydrosulfit.

Die Bestimmung des Formaldehyd-Natriumsulfoxylats kann auf jodometrischem Wege gemäß der Reaktionsgleichung:



erfolgen. In der mit Jod titrierten Lösung kann der Verbrauch an n-Natronlauge ermittelt werden. Bazlen und Bernthsen (Ber. 43, 503; 1910).

**Handelspräparate.** Rongalit C = Eradit C (B. A. u. S. F.): Formaldehydsulfoxylat. — Decrolin (B. A. u. S. F.): Dizinkformaldehydsulfoxylat. — Decrolin Z. L. (B. A. u. S. F.): Monozinkformaldehydsulfoxylat. — Rongalit spezial (B. A. u. S. F.): Formaldehydsulfoxylat mit Reduktionsüberträgern. — Hydrosulfit N. F. konz. spez. (Höchst): Formaldehydsulfoxylat mit Reduktionsüberträgern. — Hyraldit spez. (Casella & Co.): Formaldehydsulfoxylat mit Reduktionsüberträgern. — Rongalit C. L. (B. A. u. S. F.): Formaldehydsulfoxylat mit sulfierten Alkarylverbindungen.

### Oxalsäure.



Oxalsäure besteht aus farblosen, monoklinen Krystallen, die nicht verwittert aussehen dürfen. Sie löst sich in 10 Teilen Wasser von 15°, in etwa 3 Teilen siedendem Wasser, in 2,5 Teilen Alkohol von 15° und 1,8 Teilen siedendem Alkohol und in etwa 100 Teilen Äther. Die wasserhaltige Säure zerfließt im Capillarrohr bei 98°, die wasserfreie schmilzt bei 187°.

**Erkennungsproben.** Erhitzt man Oxalsäure mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlenoxyd (brennbar) und Kohlendioxyd (trübt Kalk- oder Barytwasser). Die mit Ammoniakflüssigkeit neutralisierte wässrige Lösung gibt mit Calciumchlorid einen weißen, in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 3 g Oxalsäure dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 mg Asche liefern.

**Ammoniumverbindungen:** Erwärmt man 5 g Oxalsäure in einem Becherglase mit überschüssiger Natronlauge, so dürfen keine, Curcumapapier braunfärbenden Dämpfe von Ammoniak auftreten. Die kaltgesättigte wässrige Lösung, mit Ätzkali übersättigt, darf durch Neßlers Reagens höchstens gelblich, aber nicht gelbbraun gefärbt werden. 0,5 g Oxalsäure müssen sich beim Schütteln mit 100 cem Äther vollständig klar und ohne den geringsten Rückstand auflösen.

**Kupfer, Blei, Eisen:** Die wässrige Lösung (1 : 10) sei vollkommen klar und werde weder durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit noch auf weiteren Zusatz von Schwefelwasserstoff verändert.

**Chloride:** Eine wässrige, mit Salpetersäure versetzte Lösung (5 : 50) darf durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

**Schwefelsäure:** Die Lösung (5 : 100) darf nach Zusatz von etwas Salzsäure und Bariumchloridlösung innerhalb einiger Stunden in der Wärme keine Trübung oder Ausscheidung wahrnehmen lassen.

**Salpetersäure:** Schichtet man 10 proz. Oxalsäurelösung über eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten kein blauer Ring entstehen.

**Gehaltsbestimmung.** 5 g Oxalsäure löst man in Wasser zu 100 ccm und titriert davon 20 ccm mit n-Natronlauge und Phenolphthalein. 1 g chemisch reine Oxalsäure verbraucht 15,85 ccm n-Natronlauge, 1 ccm n-Natronlauge entspricht 0,06303 (log. = 0,79955 — 2) g Oxalsäure.

1 g Oxalsäure löst man in 250 ccm Wasser und titriert davon 50 ccm nach Erwärmen auf etwa 60° und Zugabe von Schwefelsäure mit  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung, 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung = 0,006303 (log. = 0,79955 — 3) g Oxalsäure.

Spez. Gewicht wässriger Oxalsäurelösungen: Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 305; 1888.

Gasvolumetrische Bestimmung der Oxalsäure: Zeitschr. f. analyt. Chemie **32**, 144; 1893.

### Phenylhydrazin.

$C_6H_5 \cdot NH - NH_2$ . Molek.-Gew. 108,11.

Farblose oder sehr schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 243° siedet und beim Abkühlen zu monoklinen Tafeln erstarrt, die bei 19° schmelzen. Mit Wasser gibt Phenylhydrazin ein krystallinisches Hydrat ( $2 C_6H_5 \cdot N_2H_3 + H_2O$ ), das bei 25° schmilzt. Phenylhydrazin ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther.

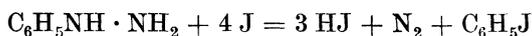
**Erkennungsproben.** Phenylhydrazin reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. Erhitzt man eine wässrige oder alkoholische Lösung von Phenylhydrazin kurze Zeit mit einigen Tropfen einer wässrigen Trimethylaminlösung und fügt dann einige Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium hinzu, so entsteht eine intensiv blaue Färbung. Simon (Pharmaz. Centralhalle **39**, 301; 1898). Werden 5 ccm einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin, 2 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser und 1,5 g Salzsäure (spez. Gew. 1,124) mit 10 ccm Traubenzuckerlösung (1 : 100) im siedenden Wasserbade erwärmt, so beginnt nach etwa 10 Minuten die Ausscheidung feiner gelber Nadeln von Phenylglucosazon, deren Menge bei weiterem Erhitzen zunimmt.

**Reinheitsprüfung.** 2 g Phenylhydrazin sollen mit 20 ccm 5 proz. Essigsäure eine klare Lösung geben.

**Gehaltsbestimmung.** Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenylhydrazins hat H. Causse (Compt. rend. **125**, 712; ref. Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 65; 1900) in Vorschlag gebracht. Dieselbe gründet sich auf die Fähigkeit des Phenylhydrazins, Arsensäure unter Bildung von Phenol und Stickstoff zu arseniger Säure zu redu-

zieren, entsprechend der Gleichung:  $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} - \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Man bringt 0,2 g Phenylhydrazin in einen Rundkolben von etwa 500 ccm Rauminhalt, fügt 60 ccm Arsensäurelösung zu (125 g reine Arsensäure werden in 450 ccm Wasser und 150 ccm reiner konz. Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst; nach dem Erkalten filtriert man und füllt mit Eisessig auf 1 l auf), erhitzt am Rückflußkühler zunächst gelinde, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, und hält dann ca. 40 Minuten lang im Sieden. Man läßt erkalten, verdünnt mit 200 ccm Wasser und macht mit einer Natronlauge, die 200 g Ätznatron im Liter enthält, schwach alkalisch (bis Phenolphthalein eine Rötung anzeigt). Man säuert hierauf mit Salzsäure gerade an, fügt 60 ccm einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung hinzu und titriert die entstandene arsenige Säure mit  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung. 1 ccm der letzteren entspricht 0,002703 (log. = 0,43185 — 3) g Phenylhydrazin.

Nach E. v. Meyer (Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 36, 115; 1887, und 66, 335, Fußnote 3; 1902) kann Phenylhydrazin unter bestimmten Bedingungen gemäß der Gleichung:



titriert werden.

### Phosphoroxchlorid.

$\text{POCl}_3$ . Molek.-Gew. 153,42.

Phosphoroxchlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von eigenartigem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch. Spez. Gewicht (15°): 1,686. Beim Abkühlen erstarrt Phosphoroxchlorid zu farblosen, blättrigen oder nadelförmigen Krystallen, die bei  $-1,5^\circ$  schmelzen. Siedep.  $110^\circ$ .

Phosphoroxchlorid wird durch Wasser unter Bildung von Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt.

Unterscheidung des Phosphoroxchlorids vom Phosphortrichlorid (Denigès, Bull. de la Soc. chim. [3] 2, 787; 1889, Chem. Centralblatt 1890, I, 377). Man bringt in ein trockenes Reagensglas etwas Zinkpulver und gibt einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit dazu, so daß diese im Überschusse vorhanden ist.  $\text{PCl}_3$  ist ohne wahrnehmbare Einwirkung, mit  $\text{POCl}_3$  entsteht dagegen sofort lebhaftere Reaktion und das grau gefärbte Pulver nimmt zuletzt infolge Bildung von  $\text{P}_4\text{O}$  eine gelbe Farbe an. Setzt man unter Umschütteln etwas Wasser hinzu, so löst sich das Zink auf und gibt, falls  $\text{PCl}_3$  vorliegt, eine fast klare Lösung; falls  $\text{POCl}_3$  vorhanden ist, bleibt  $\text{P}_4\text{O}$  zurück.

### Phthalsäure.

o-Phthalsäure:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH}^{(1)} \\ \text{COOH}^{(2)} \end{cases}$ , Molek.-Gew. 166,09,

besteht aus farblosen, bei  $213^\circ$  schmelzenden Blättchen oder Prismen, löslich in 200 Teilen Wasser, 10 Teilen Alkohol, 145 Teilen Äther, in Chloroform in Spuren; unlöslich in Benzol und Petroläther. Beim

Erhitzen auf ca. 130° zerfällt sie allmählich in Phthalsäureanhydrid und Wasser.

Phthalsäureanhydrid:  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ , Molek.-Gew. 148,07,

besteht aus langen, farblosen Nadeln, die bei 128° schmelzen, bei 277° sieden und in heißem Wasser unter Bildung von Orthophthalsäure, ferner in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther löslich sind. Das Anhydrid beginnt schon unter seinem Schmelzpunkte zu sublimieren.

**Erkennungsproben.** Die verdünnte wässrige Lösung der Phthalsäure gibt mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag (noch im Verhältnis 1 : 10 000), der sich schwer in überschüssiger Essigsäure, leicht in Salpetersäure auflöst. Schmilzt man etwas Phthalsäureanhydrid mit Resorcin in einem Reagenzglas und löst nach dem Erkalten die braune Schmelze in etwas Alkali und viel Wasser, so erhält man eine stark fluoreszierende Flüssigkeit.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 1 g Phthalsäure darf beim Verbrennen höchstens 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Phthalsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf durch Silbernitratlösung nur schwach opalisierend getrübt werden.

Chlorverbindungen: 0,5 g Phthalsäure mischt man mit 1 g chlorfreiem Calciumcarbonat, befeuchtet mit Wasser, trocknet und glüht. Wird der Glührückstand in Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst, so darf diese Lösung durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt werden.

Benzoessäure: 1 g Phthalsäure schüttelt man mit 20 ccm Benzol und filtriert. Beim Verdunsten des letzteren darf kein Rückstand bleiben. Da das Anhydrid in Benzol löslich ist, muß es erst durch Lösen in heißem Wasser, Eindampfen und Trocknen bei 100° in die Orthosäure verwandelt werden.

Für technische Zwecke, wie z. B. in der Farbenindustrie, genügt ein Anhydrid, das bei 128° schmilzt, in Benzol löslich ist und sich ohne Rückstand verflüchtigt. Die zur Darstellung von Eosinfarbstoffen dienende Dichlorphthalsäure schmilzt bei 183 bis 185°, die Tetrachlorphthalsäure unter Anhydridbildung bei 250°.

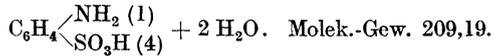
Anmerkung. m-Phthalsäure (Isophthalsäure) bildet lange feine Nadeln, die über 300° schmelzen und sich in etwa 4000 Teilen Wasser, leichter in Alkohol lösen. In Benzol, Chloroform und Petroläther ist sie unlöslich.

p-Phthalsäure (Paraphthalsäure) bildet kleine nadelartige Krystalle, die beim Erhitzen sublimieren, ohne vorher zu schmelzen. Sie sind unlöslich in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform. Für gewöhnlich versteht man in der Technik unter Phthalsäure das Anhydrid der Orthosäure. Meta- und Parasäure bilden keinen Anhydrid.

**Gehaltsbestimmung.** Man löst 1 g Phthalsäure oder Anhydrid in 20 ccm n-Natronlauge und 20 ccm Wasser und titriert mit n-Salzsäure,

1 ccm der zur Neutralisation verbrauchten n-Natronlauge entspricht 0,083045 (log. = 0,91931 - 2) g Phthalsäure oder 0,074037 (log. = 0,86945 - 2) g Phthalsäureanhydrid.

### Sulfanilsäure.



Die Sulfanilsäure besteht aus farblosen, nadelförmigen Krystallen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, sondern beim Erhitzen auf 280 bis 300° verkohlen. Die Sulfanilsäure löst sich schwer in kaltem Wasser (etwa in 150 Teilen), leichter in heißem Wasser; in Alkohol, Äther und Benzol ist sie unlöslich.

**Erkennungsproben.** Löst man einige Kryställchen Sulfanilsäure in 50 ccm Wasser und gibt ebensoviel Naphthylaminsulfat zu, so entsteht auf Zusatz von einem Tropfen wässriger Natriumnitritlösung eine kirschrote Färbung, die sehr bald in gelbrot übergeht, unter Ausscheidung eines braunroten Niederschlages.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfanilsäure dürfen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure (Anilinsulfat): Eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf durch einige Tropfen Bariumchloridlösung nicht verändert werden.

Salzsäure (Anilinchlorid): Schüttelt man 1 g Sulfanilsäure mit 20 ccm Wasser und filtriert, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Anilinsalze: Erwärmt man 1 g Sulfanilsäure mit 10 ccm Natronlauge und gibt etwas Chloroform zu, so darf kein Geruch nach Isocyanid auftreten. Man löst 3 g Sulfanilsäure in 10 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge unter gelindem Erwärmen auf, läßt erkalten und schüttelt mit 25 ccm Äther aus. Hierauf läßt man  $\frac{1}{4}$  Stunde zum Absetzen in einem Scheidetrichter stehen, läßt die wässrige Lösung abfließen und filtriert den Äther durch ein trockenes Filter. Ferner gibt man in eine 200 ccm fassende Glasstöpselflasche 75 ccm Wasser, 25 ccm Äther, einige Tropfen Jodeosinlösung und soviel  $\frac{2}{10}$ -Salzsäure (etwa 1 bis 3 Tropfen), bis nach kräftigem Umschütteln die wässrige Schicht gerade farblos geworden ist. Jetzt gibt man den zur Ausschüttelung der alkalischen Sulfanilsäurelösung verwendeten Äther zu und schüttelt kräftig durch. Die wässrige Schicht darf dabei nur eine sehr geringe Rosafärbung annehmen und muß nach Zugabe von 1 Tropfen  $\frac{2}{10}$ -Salzsäure und erneutem Schütteln vollkommen farblos werden.

**Gehaltsbestimmung.** Man löst 1 g Sulfanilsäure in 10 ccm n-Natronlauge und etwas Wasser und titriert mit n-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein. 1 ccm der zur Neutralisation verbrauchten n-Natronlauge entspricht 0,20919 (log. = 0,32054 - 1) g Sulfanilsäure. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Sulfanilsäure leicht verwittert, und daß man infolgedessen entsprechend zu hohe Resultate finden kann.

**Traubenzucker.****d-Glucose. Dextrose.**C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Molek.-Gew. 180,12.C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Molek.-Gew. 198,14.

Der wasserfreie Traubenzucker besteht aus weißen, geruchlosen, kleinen, zu Warzen vereinigten Prismen oder einem weißen Krystallmehl von süßem Geschmack. Die Süßkraft ist nicht ganz halb so groß als bei Rohrzucker. Der mit Wasser krystallisierende Traubenzucker bildet weiße, körnig-krystallinische Massen. Der wasserfreie Traubenzucker schmilzt bei 146°, der wasserhaltige bei etwa 85°. Der sog. wasserfreie Traubenzucker des Handels enthält gewöhnlich noch geringe Mengen Wasser, die den Schmelzpunkt herabdrücken. Traubenzucker löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Traubenzucker dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts und zeigt die Erscheinung der Multirotation. Nach Parcus und Tollens (Ann. 257, 164) beträgt  $[\alpha]_D$  ( $t = 20^\circ$ ,  $c = 9,097$ ) 5½ Minuten nach der Auflösung des bei 60 bis 70° getrockneten Präparates + 105,16° und wird nach 6 Stunden mit + 52,49° konstant. Die Endrotation tritt rasch ein, wenn die Lösung erwärmt wird. Die spez. Drehung nimmt mit steigendem Gehalt der Lösung an Traubenzucker in nicht unbeträchtlichem Grade zu.  $[\alpha]_D$  für 5proz. Lösung: 52,61°, für 50proz. Lösung: 54,73°.

**Erkennungsproben.** Alkalische Kupfer- und Wismutlösungen, ammoniakalische Silberlösung, auch Kupferacetatlösung, werden von Traubenzucker beim Erwärmen reduziert. Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 465.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 5 g Traubenzucker dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

**Schwefelsäure:** Die wässrige Lösung von Traubenzucker (1 : 10) darf durch Bariumchloridlösung nicht verändert werden.

**Salzsäure:** Dieselbe Lösung darf nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden oder doch nur eine sehr geringe Opalescenz aufweisen.

**Rohrzucker:** 1 g Traubenzucker soll sich bei 15° in 10 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auflösen; im Laufe einer Viertelstunde darf nur eine weingelbe Färbung entstehen.

**Dextrin:** 1 g Traubenzucker löse sich ohne Rückstand in 20 ccm siedendem 90proz. Alkohol. Die wässrige Lösung des Traubenzuckers (1 : 10) darf auf Zusatz von stark verdünnter Jodlösung nicht rötlich gefärbt werden.

**Gehaltsbestimmung.** Den Wassergehalt des Traubenzuckers bestimmt man durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Den Dextringehalt in nicht reinem Traubenzucker bestimmt man indirekt, indem man den Gehalt an Traubenzucker, Wasser und Asche feststellt und den Rest als Dextrin berechnet, oder indem man den Traubenzucker vor und nach der Inversion bestimmt und aus der Differenz das Dextrin berechnet. Siehe auch Rupp und Lehmann

(Arch. d. Pharmazie **247**, 524; 1909). Quantitative Bestimmung nach Harvey W. Wiley (Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 592; 1883).

Der Gehalt an Traubenzucker läßt sich auf verschiedene Weise ermitteln:

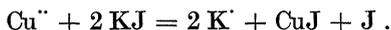
1. durch Polarisation seiner wässerigen Lösung. Nimmt man für Lösungen bis zu einem Gehalt von 15% für  $[\alpha] = 52,80^\circ$  an, was man ohne einen merklichen Fehler zu begehen, tun kann, so resultiert zur Berechnung des Prozentgehaltes aus dem beobachteten Drehungswinkel  $\alpha$

bei Anwendung eines 2-dm-Rohres die Formel:  $p = 0,947 \frac{\alpha}{d}$ . Soll

nicht der Prozentgehalt, sondern die Konzentration der Lösung, d. h. Gramme Traubenzucker in 100 g Lösung bestimmt werden, so ist die Formel:  $c = 0,947 \alpha$ . Der durch Vernachlässigung der Veränderlichkeit der spez. Drehung mit dem Gehalt der Lösung begangene Fehler erreicht dann im ungünstigsten Falle den Betrag von 0,03%, vorausgesetzt, daß der Ablenkungswinkel  $\alpha$  bei  $20^\circ$  und unter Anwendung von Natriumlicht bestimmt worden ist. Wegen der Multirotation, welche frisch bereitete Lösungen zeigen, darf man erst 8 bis 10 Stunden nach der Herstellung der Lösung oder nach längerem Erhitzen polarisieren. Für größere Konzentrationen (15 bis 50%) hat Landolt (Ber. **21**, 199; 1888) aus Beobachtungen von Tollens folgende Formel zur Ermittlung des Prozentgehaltes berechnet:  $p = 0,948 \alpha - 0,0032 \alpha^2$ , worin  $\alpha$  den Drehungswinkel für 2 dm Rohrlänge bezeichnet.

2. Durch Reduktion von Fehlingscher Lösung, entweder maßanalytisch nach Soxhlet oder gewichtsanalytisch nach Allihn. Bezüglich der Ausführung wird auf die Abschnitte „Zucker“ und „Spiritus“ Bd. IV dieses Werkes verwiesen.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehlingscher Lösung beruht auf der Umsetzung zwischen Cupriion und Kaliumjodid bzw. der Titration des hierbei freiwerdenden Jods mit Natriumthiosulfat.



Die Bestimmung des Kupfers auf jodometrischem Wege ist von de Haën (Ann. **91**, 237) veröffentlicht und von Politis (Journ. de Pharm. et de Chim. [Ser. 20] **5**, 26 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **30**, 64; 1891), von Lehmann (Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 311 u. 443; 1898; **38**, 462; 1899) und ferner von Riegler (Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 22; 1898) zur Zuckerbestimmung angewendet worden. Siehe auch Rupp und Lehmann (Arch. d. Pharmazie **247**, 516; 1909).

Nach den zuletzt genannten Autoren wird die exakte, des öfteren zu erneuende Titerstellung der Fehlingschen Lösung in folgender Weise ausgeführt. Je 10 ccm Fehling'sche Lösung I und II werden mit 25 ccm Wasser 3 Minuten lang gekocht, abgekühlt, mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach Zusatz von 3 g Kaliumjodid und Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung auf milchweiß titriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,006357 (log. = 0,80325 - 3) mg Kupfer.

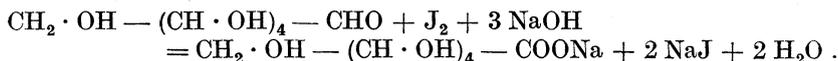
Zur Ausführung der Zuckerbestimmung erhitzt man je 15 ccm Fehlingsche Lösung I und II mit 30 ccm Wasser zum Sieden, läßt 10 ccm einer höchstens 1proz. Traubenzuckerlösung zufließen und kocht weitere 2 Minuten lang. Das Reduktionsgemisch wird in kaltem Wasser abgekühlt und sodann in eine Lösung von 3 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser, welche man mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt hat, gegossen. Der Reduktionskolben wird alsdann, ohne auf das bedeutungslose Kupferoxydul zu achten, mit etwas Wasser nachgespült und das durch überschüssiges Kupfersalz ausgeschiedene Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Hierzu wird als Indikator Stärkelösung zugefügt und in mäßigem Tempo auf Milchweiß titriert.

Die durch den Traubenzucker reduzierte Kupfermenge in Milligrammen =  $6,357 \times (\frac{n}{10}\text{-Thiosulfatwert des für die Bestimmung angewendeten Volumens Fehlingscher Lösung minus } \frac{n}{10}\text{-Thiosulfatverbrauch für nicht reduziertes Kupfer.})$

Die der Kupfermenge entsprechende Menge Traubenzucker in Milligrammen ist aus der Tabelle von Allihn (siehe Bd. IV dieses Werkes, Abschnitt „Spiritus“, Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten) zu ersehen. Rupp und Lehmann (l. c.) geben eine Tabelle an, aus der die Zuckermenge direkt ersichtlich ist, welche dem auf reduziertes Kupfer entfallenden Volumen  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entspricht.

Über die Bestimmung des Traubenzuckers nach dem Verfahren von Ivar Bang siehe Biochem. Zeitschr. 2, 271; 1907 und Berl. klin. Wochenschr. 1907, 216 oder Mercks Bericht 21, 145; 1907.

Ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Traubenzucker ist von Willstätter und Schudel (Ber. 51, 780; 1918) mitgeteilt worden. Ihr besonderer Vorzug gegenüber den Kupfermethoden besteht in der Anwendbarkeit für Aldose in Gegenwart von Ketose (Fructose) und Saccharose, die unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht reagieren. Das Verfahren beruht auf der nach folgender Gleichung verlaufenden Reaktion:



Der Verlauf der Reaktion hängt nur von der geeigneten Alkalikonzentration und -menge ab. Siehe auch Baker und Hulton (Biochemical Journ. 14, 754; 1920 durch Chem. Centralbl. 1921, II, 536).

Ausführung. Die Traubenzuckerlösung wird mit ungefähr dem Doppelten (mit dem Anderthalb bis Vierfachen) der erforderlichen Menge Jod in  $\frac{n}{10}$ -Lösung versetzt; man läßt bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln das Anderthalbfache von  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge (aus alkoholfreiem Natriumhydroxyd) zutropfen und 12 bis 15 Minuten lang, bei sehr geringer Zuckermenge besser 20 Minuten, stehen. Dann säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung bei Gegenwart von Stärke zurück. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,009006 (log. 0,95453 - 3) g Traubenzucker.

Die Bestimmung des Traubenzuckers nach dieser Methode ist rasch ausführbar und auch bei sehr kleinen Substanzmengen genau.

Über die Bestimmung des Traubenzuckers mit alkalischer Quecksilbercyanid- resp. Quecksilberjodid-Kaliumjodidlösung und über ein gasvolumetrisches Verfahren siehe Glassmann (Ber. 39, 503; 1906).

### Wasserstoffsperoxyd.

$H_2O_2$ . Molek.-Gew. 34,02.

Wasserstoffsperoxydlösungen gelangen mit einem Gehalt von 3, 6, 9, 12, 15, 18, 24 und 30%  $H_2O_2$  in den Handel. Über die Bezeichnung von Wasserstoffsperoxydkonzentrationen nach Volumprozenten siehe Chem.-Ztg. 45, 124; 1921. In bezug auf Reinheit unterscheidet man technische Sorten von denen, welche für medizinische Zwecke und im chemischen Laboratorium Verwendung finden.

Technische Sorten enthalten häufig anorganische Salze, hinterlassen also nach dem Verdampfen und Glühen des Abdampfrückstandes einen Rückstand, dessen Menge innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankt; ferner freie Mineralsäuren, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und auch Fluorwasserstoffsäure, welche dem Wasserstoffsperoxyd zugesetzt werden, um die Haltbarkeit zu erhöhen. Säurefreie Wasserstoffsperoxydlösungen zersetzen sich sehr rasch, Alkalien beschleunigen den Zerfall des Wasserstoffsperoxyds außerordentlich. Wasserstoffsperoxydsorten für medizinische Zwecke werden zumeist mit organischen Stoffen konserviert. Diese Konservierungsverfahren sind fast ausschließlich durch Patente geschützt.

Vollkommen rein und absolut säurefrei ist das mit dem geschützten Namen „Perhydrol“ bezeichnete, 30 proz. Wasserstoffsperoxyd der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt, welches in Flaschen mit Paraffinauskleidung in den Handel gelangt. Das „Tropen-Perhydrol“ der genannten Firma ist Perhydrol, welches durch einen äußerst geringen Zusatz eines indifferenten organischen Stoffes konserviert wurde und infolgedessen auch in nicht paraffinierten Flaschen haltbar ist.

**Erkennungsproben.** Schüttelt man 1 ccm der mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wasserstoffsperoxydlösung mit etwa 2 ccm Äther und setzt dann einige Tropfen Kaliumbichromatlösung hinzu, so färbt sich der Äther beim Schütteln tiefblau.

Versetzt man Jodzinkstärkelösung mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und einem Tropfen Wasserstoffsperoxydlösung, so färbt sich die Mischung blau bis violett.

**Reinheitsprüfung nach dem Deutschen Arzneibuch V.** Dieselbe erstreckt sich auf den Nachweis von Bariumsalzen, Oxalsäure, Ermittlung der Acidität und des Abdampfrückstandes. Letzterer darf nicht mehr als 0,1% betragen. Zur Prüfung auf Bariumsalze versetzt man 5 ccm Wasserstoffsperoxydlösung mit verdünnter Schwefelsäure; es darf innerhalb 10 Minuten keine Veränderung eintreten. Da bei der Prüfung auf Oxalsäure Irrtümer vorkommen können, wenn das Wasserstoffsperoxyd Phosphorsäure enthält, so ist die folgende Prüfungsvorschrift, welche Derlin (Apoth.-Ztg. 1912, 806) angibt, der des Deutschen Arzneibuchs vorzuziehen. 10 ccm Wasserstoffsperoxydlösung werden mit 0,5 ccm Natriumacetatlösung und 0,5 g Calciumchloridlösung ver-

setzt und dann mit 1 ccm Essigsäure angesäuert. Bezüglich des Gehaltes an freien Säuren verlangt das Deutsche Arzneibuch, daß 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zur Neutralisation bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator nicht mehr als 2,5 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge verbrauchen dürfen. Zur deutlichen Erkennung des Farbenumschlages ist es notwendig, daß etwa 1 ccm Phenolphthaleinlösung zugesetzt wird.

**Reinheitsprüfung von Perhydrol<sup>1)</sup>.** Perhydrol hat das spez. Gewicht 1,115 bis 1,119 und reagiert gegen Lackmuspapier sauer. Die saure Reaktion wird durch das Wasserstoffsuperoxyd bedingt. Zur Prüfung auf freie Säuren werden 10 ccm Perhydrol mit 100 ccm Wasser verdünnt und zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit einigen Körnchen Platinmohr oder Mangansuperoxyd versetzt. Unter häufigem Umschütteln läßt man die Flüssigkeit stehen, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, und filtriert. Das Filtrat soll nach Zusatz von Phenolphthaleinlösung durch einen Tropfen  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge gerötet werden.

10 ccm Perhydrol dürfen nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Auf Salzsäure und Schwefelsäure wird die Lösung von 1 ccm Perhydrol in 20 ccm Wasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat- bzw. mit Bariumchloridlösung geprüft. Nach Zusatz von Silbernitratlösung darf keine Veränderung eintreten und die Probe auf Schwefelsäure darf auch nach 15stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

Zur Prüfung auf Phosphorsäure werden 5 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade verdampft und ein etwa vorhandener Rückstand mit 3 ccm Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit 1 ccm Magnesiamischung und 3 ccm Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,96) versetzt. Nach 15stündigem Stehen darf keine Abscheidung wahrnehmbar sein.

Prüfung auf Fluorwasserstoffsäure. Man dampft 10 ccm Perhydrol nach Zusatz von 0,1 g Magnesiumoxyd auf ein kleines Volumen ein, bringt die konzentrierte Mischung auf ein Uhrglas, verdampft zur Trockne und übergießt den Trockenrückstand mit Schwefelsäure. Nach 2 bis 3stündigem Stehen darf das Uhrglas keine Ätzung zeigen.

**Gehaltsbestimmungsmethoden.** 1. Titrimetrische Methoden.  
a) Kaliumpermanganatmethode. Die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung des Gehaltes von Wasserstoffsuperoxydlösungen ist die, welche auf folgender Reaktionsgleichung beruht:



Zur Ausführung der Bestimmung verdünnt man 10 ccm 3proz. oder 1 g 30proz. Wasserstoffsuperoxyd in einem Meßkölbchen auf 100 ccm. 20 ccm dieser Lösung werden mit 100 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 25 ccm Schwefelsäure (25proz.) mit  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung titriert. Bis zum Eintritt der Rotfärbung sollen mindestens 35,4 ccm verbraucht werden.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung = 0,001701 (log. = 0,23070 - 3) g  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

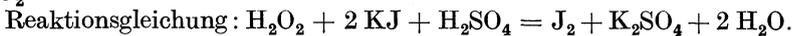
<sup>1)</sup> Nach E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit.

Wenn die Permanganatfärbung zu Beginn der Titration nicht so gleich verschwindet, so erwärmt man die Flüssigkeit kurze Zeit. Ist erst einmal Entfärbung eingetreten, so verläuft die Reaktion glatt weiter.

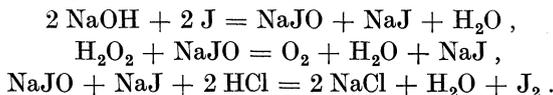
Bei Gegenwart leicht oxydabler, organischer Stoffe, z. B. der in neuerer Zeit häufig verwendeten organischen Konservierungsmittel gibt die Permanganatmethode keine zuverlässigen Resultate. In solchen Fällen ist die Bestimmung auf jodometrischem Wege vorzuziehen.

b) Jodometrische Methoden. Nach dem Deutschen Arzneibuch V. wird der Gehalt von Wasserstoffsperoxydlösungen in folgender Weise bestimmt: 10 ccm Wasserstoffsperoxydlösung werden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser Lösung werden mit 5 ccm Schwefelsäure (25proz.) und 10 ccm Kaliumjodidlösung (1 : 10) versetzt und die Mischung in einem verschlossenen Glase eine halbe Stunde lang stehengelassen. Sodann wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,001701 (log. = 0,23070 - 3) g  $H_2O_2$ .



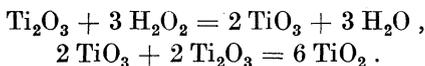
Da die Umwandlung von Jodionen in elementares Jod hier eine mehr oder weniger träge verlaufende Zeitreaktion darstellt, empfehlen Rupp und Mielk (Arch. d. Pharmazie 245, 6; 1907) die sehr schnell verlaufende Reaktion zwischen überschüssiger ätzalkalischer Jodlösung (Hypoiodit) und Wasserstoffsperoxyd zu dessen Bestimmung.



Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Die Wasserstoffsperoxydlösung wird mit Wasser auf einen Gehalt von ca. 0,05 bis 0,2 Gewichtsprocente verdünnt. 25 bis 10 ccm dieser Lösung werden mit etwas Wasser in eine Flasche gespült und durch ca. 5 ccm Natronlauge (15proz.) alkalisch gemacht. Hierauf gibt man unter Umschwenken 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung hinzu und schwenkt das entfärbte Gemisch zur Entbindung des Sauerstoffs einige Male gelinde um. Nun säuert man mit verdünnter Salzsäure (ca. 10 ccm) an und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,001701 (log. = 0,23070 - 3) g  $H_2O_2$ .

c) Titanchlorürmethode von Knecht und Hibbert (Ber. 38, 3324; 1905). Fügt man zu einer Lösung von Wasserstoffsperoxyd eine verdünnte Lösung von Titantrichlorid langsam zu, so entsteht zuerst die bekannte tief orange-gelbe Färbung, welche auch zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffsperoxyds dient. Bei weiterem Zusatz von Titantrichlorid nimmt die Farbe der Lösung, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, allmählich ab und verschwindet gänzlich.



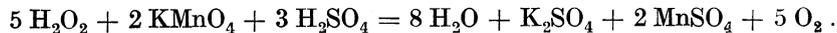
1 Mol. Wasserstoffsperoxyd entspricht also 2 Mol. Titantrichlorid.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 10 ccm der 3proz. Wasserstoffsperoxydlösung mit Wasser auf 250 ccm verdünnt. Von dieser Lösung werden 25 ccm mit eingestellter Titantrichloridlösung bis zum Eintritt der Entfärbung titriert.

Die zur Verwendung kommende Titantrichloridlösung soll eisenfrei sein. Die Titerstellung der Titantrichloridlösung erfolgt gegen eine Eisenoxydsalzlösung von bekanntem Gehalt. Man läßt die Titantrichloridlösung zur Eisenlösung zufließen, fügt, wenn fast vollständige Entfärbung eingetreten ist, 1 Tropfen Kaliumrhodanidlösung hinzu und titriert bis zum Verschwinden der roten Farbe. Zur Vermeidung von Oxydation durch den Luftsauerstoff wird in den Titrierkolben Kohlendioxyd eingeleitet. Wegen der leichten Veränderlichkeit der Titantrichloridlösung ist eine Titerstellung vor jeder Bestimmung notwendig.

Werden für 1 ccm Wasserstoffsperoxydlösung  $\alpha$  ccm Titantrichloridlösung (1 ccm =  $b$  g Eisen) verbraucht, dann ergeben sich Prozente  $H_2O_2$  aus  $30,46 \cdot \alpha \cdot b$ .

2. Gasanalytische Methoden. Die Bestimmung des Gehaltes von Wasserstoffsperoxydlösungen kann entweder in dem von Knop beschriebenen, von P. Wagner und Anderen verbesserten Azotometer (siehe Bd. I, S. 187), oder am besten im Lungeschen Gasvolumeter (siehe Bd. I, S. 199) ausgeführt werden. Zur Zersetzung werden verschiedene, leicht reduzierbare Sauerstoffverbindungen verwendet. Am gebräuchlichsten ist das Verfahren mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von ziemlich viel freier Schwefelsäure:

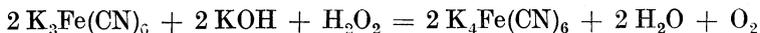


Bezüglich der Ausführung wird auf die gasvolumetrische Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung mit Wasserstoffsperoxyd verwiesen (siehe Bd. I, S. 155).

Da 1 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck im trockenen Zustande in unseren Breiten 1,4292 mg wiegt, so entspricht, gemäß der Gleichung  $x : 34,02 = 1,4292 : 32$  jeder Kubikzentimeter des gemessenen, auf 0° und 760 mm reduzierten Sauerstoff 1,5194 mg  $H_2O_2$ .

Von dem 3proz. Wasserstoffsperoxyd braucht man 2,5 ccm, um etwa 50 ccm Sauerstoff zu entwickeln.

Von Quincke (Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, 1; 1892) ist eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode angegeben worden, welche in dem Vorgang:



ihre Grundlage hat.

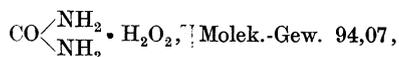
Dehn (Journ. of the Amer. chem. Soc. 29, 1315; 1907 durch Chem.-Ztg. 31, Rep. 529; 1907) verwendet zur Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds Alkalihypobromit. Die Reaktion verläuft schnell und quantitativ nach der Gleichung:



Anmerkung. Eine Methode zur Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd neben Perschwefelsäure beschreiben Skrabal und Vacek (Österr.

Chem.-Ztg. 13, 27; 1910; Chem.-Ztg. 34, Rep. 121; 1910). Die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Persulfat wird zur Bestimmung des Gesamt-oxydationswertes mit verdünnter Schwefelsäure und einer gemessenen Menge Ferrosulfatlösung versetzt. Man gibt hierauf ein der Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen siedendes Wasser zu und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit Kaliumpermanganat zurück. Ist  $x$  die Wasserstoffsuperoxydmenge,  $y$  die des Persulfates,  $f$  die des angewendeten Ferrosalzes und  $p$  die zum Zurücktitrieren notwendige Kaliumpermanganatmenge, so ergibt sich für den Gesamt-oxydationswert  $s$  ( $x$ ,  $y$  und  $f$  in ccm):  $s - x + y = f - p$ . Eine gleiche Menge des ursprünglichen Lösungsgemisches wird mit einer Lösung von 3 bis 5 g Mangansulfat versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Kaliumpermanganatlösung bis zur reichlichen Niederschlagsbildung (Mangansuperoxyd) versetzt. Dann gibt man Ferrosulfat im Überschuß zu, verdünnt mit kochendem Wasser und titriert mit Kaliumpermanganatlösung zurück. Bezeichnet man die in Kubikzentimetern der Permanganatlösung ausgedrückte Menge des Ferrosulfates mit  $f'$ , die Gesamtmenge des verbrauchten Kaliumpermanganats mit  $p'$ , so ist  $x = \frac{1}{2}(s + p' - f')$  und  $y = s - x$ . Die Zahlen  $x$  und  $y$  entsprechen äquivalenten Kubikzentimetern der Kaliumpermanganatlösung. Das Resultat läßt sich mit Hilfe der Titer bequem in Gramm  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  berechnen. Siehe auch Friend, Chem.-Ztg. 34, 509; 1910.

Unter Wasserstoffsuperoxyd in fester Form versteht man die chemische Verbindung von Wasserstoffsuperoxyd und Carbamid:



welche unter den geschützten Namen Perhydrit und Ortizon in den Handel gelangt. Sie stellt ein weißes, an trockener Luft beständiges Krystallpulver dar, welches sich in 2,5 Teilen Wasser löst und beim Erwärmen über  $80^\circ$  unter lebhaftem Schäumen sich zersetzt. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd beträgt 34 bis 35%. Perhydrit wird aus Perhydrol (siehe unter Wasserstoffsuperoxyd) hergestellt.

**Erkennungsproben.** Perhydrit und Ortizon geben in wässriger Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumbichromatlösung, die in Äther lösliche, intensiv blaue Färbung.

Wird Perhydrit oder Ortizon vorsichtig erhitzt, so entweicht neben Sauerstoff Ammoniak. Die Lösung des Rückstandes in 5 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge nimmt nach Zusatz von einigen Tropfen Kupfersulfatlösung eine violettrote Farbe an.

**Reinheitsprüfung**<sup>1)</sup>. Die Lösung von 1 g Perhydrit in 20 ccm Wasser wird durch einen Tropfen Methylorange gerötet. Die Rotfärbung muß auf Zusatz eines Tropfens  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge in Gelb übergehen.

Auf Chlorid, Sulfat wird die wässrige Lösung (1 : 20) nach dem Ansäuern mit Salpetersäure geprüft.

<sup>1)</sup> Nach E. Mercks Prüfungsvorschriften für die pharmazeutischen Spezialpräparate.

Zum Nachweis von Oxalsäure wird die wässrige Lösung (1 : 20) mit 5 Tropfen Natriumacetatlösung (1 : 20) und Calciumchloridlösung versetzt; Trübung darf nicht eintreten.

1 g Perhydrit soll sich in konz. Schwefelsäure farblos lösen.

0,5 g Perhydrit sollen sich beim starken Erhitzen verflüchtigen, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

**Bestimmung des Gehaltes an Wasserstoffsuperoxyd.** 20 ccm der Lösung von 1 g Perhydrit auf 100 ccm werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 40 ccm Schwefelsäure (25 proz.) mit  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung titriert. Bis zum Eintritt der Rotfärbung sollen nicht weniger als 40 ccm verbraucht werden.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung = 0,001701 (log. = 0,23070 - 3) g  $H_2O_2$ .

Eine 3 proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wird durch Auflösen von 9 g Perhydrit in 100 ccm Wasser erhalten.

### Bariumsuperoxyd.

$BaO_2$ . Molek.-Gew. 169,37.

Das Bariumsuperoxyd des Handels, welches den hauptsächlichsten Rohstoff für die Fabrikation von Wasserstoffsuperoxyd bildet, hat zumeist einen Gehalt von 80 bis 85%  $BaO_2$ , selten 90%. Der Rest besteht zum größten Teil aus Bariumoxyd. Neben diesem Präparat befindet sich noch ein wasserhaltiges, das Bariumsuperoxydhydrat ( $BaO_2 + 8 H_2O$ ), im Handel, welches ca. 50%  $BaO_2$  enthält.

**Gehaltsbestimmung.** Von den verschiedenen Verfahren, welche zur Bestimmung des Gehaltes von Bariumsuperoxyd vorgeschlagen wurden, erfüllen die meisten nicht die Forderungen, die man in der Regel an eine Methode hinsichtlich Zuverlässigkeit und Einfachheit in der Ausführung stellt. Das von Kaßner (Arch. d. Pharmazie 228, 432; 1890) angegebene Verfahren, welches auf der Reduktion von Ferricyankalium und Titration des entstandenen Ferrosalzes mit Kaliumpermanganatlösung beruht, leidet vor allem an der nicht genügenden Schärfe des Umschlages. Außerdem geht, wie Chwala (Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 589; 1908) festgestellt hat, die Umsetzung sehr langsam vor sich und fallen deshalb die Resultate zu niedrig aus. Aber auch die von Chwala (l. c. S. 591) mitgeteilte Modifikation des Kaßnerschen Verfahrens dürfte, weil nicht genügend einfach und viel Zeit erfordernd, kaum Eingang in der Praxis gefunden haben.

Die Methoden, bei welchen Bariumsuperoxyd durch Salzsäure zersetzt wird (Oxydimetrische Bestimmung nach Löb, Chem.-Ztg. 30, 1275; 1906 Jodometrische Bestimmung nach Bertrand, Moniteur scient. 1880, S. 207 und Rupp, Arch. d. Pharmazie 240, 440; 1902) geben schwankende und zu niedrige Resultate, da stets in größerer oder geringerer Menge elementarer Sauerstoff entweicht. Nichtsdestoweniger sind diese Methoden wegen ihrer Einfachheit in der Praxis häufig in Gebrauch.

Als die zuverlässigste und dabei sehr einfache Methode kann das Verfahren nach E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien

auf Reinheit, III. Auflage, empfohlen werden. Die Ausführung erfolgt in folgender Weise. In einem Meßkolben von 250 ccm Inhalt wird unmittelbar vor dem Gebrauch eine Lösung von 5 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 5 g Weinsäure in 50 ccm Wasser gemischt. In diese Mischung wird ca. 1 g Bariumsuperoxyd (genau gewogen) oder ca. 2 g Bariumsuperoxydhydrat eingetragen und durch Umschwenken während etwa 5 Minuten für gute Durchmischung gesorgt. Nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure (25 proz.) wird weiter umgeschwenkt, bis der Niederschlag sich gelöst hat. Das Reaktionsgemisch bleibt hierauf  $\frac{1}{2}$  Stunde im Dunkeln stehen. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke verdünnt. 100 ccm werden mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,0084685 (log. = 0,92780 - 3) g BaO<sub>2</sub>.

Eine Bestimmungsmethode auf gasvolumetrischem Wege ist von Quincke (Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, 28; 1892) mitgeteilt worden. Siehe hierzu Chwala (Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 589; 1908).

### Natriumsuperoxyd.

Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Molek.-Gew. 78,00.

Natriumsuperoxyd ist ein hellgelbes Pulver, welches sich in Wasser unter lebhafter Entwicklung von Sauerstoff und unter starker Temperaturerhöhung leicht löst. Beim vorsichtigen Eintragen von Natriumsuperoxyd in abgekühlte, verdünnte Mineralsäuren erhält man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Das Präparat des Handels enthält in der Regel 90% Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; besonders reine Sorten bis zu 95%. Da Natriumsuperoxyd die Entzündung organischer Stoffe veranlassen kann, ist beim Arbeiten mit demselben, insbesondere beim Mischen mit letzteren, große Vorsicht geboten.

**Reinheitsprüfung.** Natriumsuperoxyd, welches für analytische Zwecke verwendet wird, ist nach Mercks „Prüfung der Reagenzien auf Reinheit“ in folgender Weise zu prüfen.

**Sulfat:** 5 g Natriumsuperoxyd werden in kleinen Mengen in eine Mischung von 25 ccm Salzsäure (25 proz.) und 100 ccm Wasser eingetragen. Die klare Lösung darf nach Zusatz von Bariumchloridlösung und nach 15stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

**Chlorid:** 3 g Natriumsuperoxyd werden in kleinen Mengen in eine Mischung von 20 ccm Salpetersäure (25 proz.) und 100 ccm Wasser eingetragen; die klare Lösung darf durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

**Phosphat:** Man trägt 2,5 g Natriumsuperoxyd in kleinen Mengen in eine Mischung von 20 ccm Salpetersäure (25 proz.) und 100 ccm Wasser ein und dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Abdampfdruckstand wird in 10 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit salpetersaurer Ammonmolybdatlösung versetzt. Beim Erwärmen auf 30 bis 40° darf innerhalb 2 Stunden keine Abscheidung von gelbem Niederschlag eintreten.

**Stickstoff:** 1 g Natriumsuperoxyd wird in einem geräumigen Nickeltiegel mit 0,3 g reinstem Traubenzucker unter großer Vorsicht gemischt. Man bringt die Mischung zum Verpuffen, indem man den Boden des bedeckten Tiegels schwach erhitzt. Der erkaltete Verpuffungsrückstand wird in 5 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Schichtet man einige Kubikzentimeter der auf diese Weise erhaltenen Lösung über 5 ccm Diphenylaminschwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten keine Blaufärbung eintreten.

**Schwermetalle:** 5 g Natriumsuperoxyd sollen sich beim vorsichtigen Eintragen in 100 ccm Wasser völlig klar und fast farblos lösen; 40 ccm dieser Lösung dürfen nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure (25proz.) durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Werden 40 ccm der alkalischen Lösung mit einigen Tropfen Schwefelammonlösung versetzt, so darf weder Grün- noch Braunfärbung, nach Absecheidung eines Niederschlages, eintreten.

**Gehaltsbestimmung.** Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Natriumsuperoxyd sind titrimetrische und gasvolumetrische Verfahren vorgeschlagen worden. Rupp (Arch. d. Pharmazie 240, 444; 1902) gibt eine jodometrische Methode an, welche jedoch zu niedrige Resultate ergibt. Die Titration mit Kaliumpermanganatlösung ist von Niemeyer (Chem.-Ztg. 31, 1257; 1907) empfohlen worden. Doch gibt auch diese Methode wegen des leicht möglichen Sauerstoffverlustes häufig zu geringe Werte. Nach Lascker (Österr. Chem.-Ztg. 9, 164; 1906; Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 535; 1907) und Grossmann (Chem.-Ztg. 29, 137; 1905) ist nur die gasvolumetrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nach Archbutt (Analyst 20, 3; 1895) brauchbar.

Nach den Angaben von Archbutt-Grossmann werden zur Ausführung der Bestimmung 0,5 g Natriumsuperoxyd in einem kleinen Wägegläschen in den äußeren Raum des Zersetzungsgefäßes eines Lunge schen Gasvolumeters (siehe Bd. I S. 199 dieses Werkes) und eine Mischung von 15 ccm verdünnter Schwefelsäure und 2 oder 3 Tropfen einer gesättigten Kobaltnitratlösung in den inneren Raum des Anhängeläschchens gebracht. Durch Neigen des Fläschchens läßt man die Säure zum Natriumsuperoxyd fließen und bewirkt dadurch die Zersetzung des letzteren.

1 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck = 0,006967 (log. = 0,84300 - 3) g Natriumsuperoxyd.

Zu bemerken ist, daß der entwickelte Sauerstoff, da das Natriumsuperoxyd stets Natriumcarbonat und zuweilen auch Spuren von metallischem Natrium enthält, nicht vollkommen rein ist, sondern einen geringen Gehalt an Kohlendioxyd und evtl. auch an Wasserstoff aufweist.

Milbauer (Journ. f. prakt. Chemie 98, 1; 1918) hat die bekannten Methoden nachgeprüft und neue Verfahren ausgearbeitet. Nach seinen Angaben werden bei folgender Arbeitsweise durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung Resultate erzielt, die mit denen, welche nach seinem jodometrischen und gasvolumetrischen Verfahren erhalten wer-

den, gut übereinstimmen. Nach Milbauer werden 100 ccm Wasser mit 5 ccm konz. Schwefelsäure und 5 g Borsäure (chemisch rein) versetzt. Nachdem man sich überzeugt hat, daß die Lösung durch einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung rosa gefärbt wird, werden unter tüchtigem Rühren ca. 0,5 g Natriumsuperoxyd aus einem Wägegläschen allmählich zugefügt. Hierauf wird, wie üblich, mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Die von Milbauer verbesserte jodometrische Methode wird in folgender Weise ausgeführt: 2 g Kaliumjodid werden in 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:20) gelöst und das Natriumsuperoxyd allmählich eingetragen. Das ausgeschiedene Jod wird mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert.

Zur Ausführung der von Milbauer empfohlenen Modifikation des gasvolumetrischen Verfahrens werden 0,2 bis 0,3 g Natriumsuperoxyd in das Zersetzungsfläschchen des Gasvolumeters, welches ca. 10 ccm einer 0,05 proz. Kupfersulfatlösung enthält, gebracht, der Apparat geschlossen und das Peroxyd mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht. Nach einer Minute wird die Zersetzung durch Schütteln vollendet. Kohlendioxyd kann nach diesem Verfahren nicht als Sauerstoff mitbestimmt werden.

Die nach diesen drei Verfahren von Milbauer mit verschiedenen Proben von Natriumsuperoxyd ermittelten Resultate zeigen sehr gute Übereinstimmung. Als die einfachste und billigste, ohne besondere Apparatur ausführbare Methode empfiehlt Milbauer die Permanganat-titration.

Von den Superoxyden finden medizinische Verwendung Magnesium- und Zinksuperoxyd, die unter den der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt geschützten Namen Magnesiumperhydrol und Zinkperhydrol in den Handel gelangen.

### Magnesiumperhydrol.

Magnesiumperhydrol ist ein Gemenge von Magnesiumsuperoxyd  $MgO_2$  (Molek.-Gewicht: 56,32) und Magnesiumoxyd und enthält entweder 25 oder 15%  $MgO_2$ .

**Erkennung.** Magnesiumperhydrol gibt in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromatlösung und Äther die bekannte Wasserstoffsuperoxydreaktion.

**Reinheitsprüfung.** Dieselbe erstreckt sich auf den Nachweis von Chlorid, Sulfat, Kalk und Eisen. Auf Alkalien wird geprüft, indem man 0,2 g Magnesiumperhydrol mit 10 ccm Wasser schüttelt und filtriert. Das Filtrat darf höchstens schwach alkalisch reagieren und nach dem Verdampfen nur einen unbedeutenden Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung** (nach Rupp, Arch. d. Pharmazie **240**, 443; 1902). Man übergießt 1 g Magnesiumperhydrol in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser, fügt 10 ccm Salzsäure (25 proz.) hinzu und läßt die Mischung unter

öfterem Umschütteln etwa eine Stunde im Dunkeln stehen. Sodann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und titriert 20 ccm mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,002816 (log. = 0,44963 - 3) g  $MgO_2$ .

### Zinkperhydrol

enthält 50%  $ZnO_2$  (Molek.-Gewicht: 97,37). Der Rest ist Zinkoxyd.

Erkennungsproben, Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung (Rupp und Mielk, Arch. d. Pharmazie 245, 11; 1907) analog wie bei Magnesiumperhydrol.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,0048685 (log. = 0,68740 - 3) g  $ZnO_2$ .

### Perborate.

Das wichtigste Perborat des Handels ist das Natriumperborat.



Natriumperborat ist ein weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in etwa 40 Teilen Wasser von 35° löst. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch. Natriumperborat enthält 10,4% aktiven Sauerstoff.

**Erkennungsproben.** Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Natriumperborat gibt mit Curcumapapier die bekannte Borsäurereaktion.

Versetzt man die Lösung von 0,5 g Natriumperborat in 25 ccm Wasser mit 5 ccm Silbernitratlösung, so erfolgt Abscheidung eines hellbraunen Niederschlages, dessen Farbe innerhalb weniger Minuten unter lebhafter Gasentwicklung in Schwarz übergeht. Mit Hilfe dieser Reaktion kann Natriumperborat leicht von Borax, welcher mit Silbernitratlösung einen weißen, beständigen Niederschlag gibt, unterschieden werden.

Wird die wässrige Lösung von Natriumperborat mit Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure versetzt und mit Äther geschüttelt, so nimmt derselbe eine intensiv blaue Farbe an.

**Reinheitsprüfung.** Im Handel befinden sich Sorten von Natriumperborat, welche mehr oder weniger Natriumsuperoxyd enthalten. Derartige Präparate können für medizinische Zwecke nicht verwendet werden. Die Gegenwart von Natriumsuperoxyd wird mit Hilfe der alkalimetrischen und jodometrischen Titration und durch Bestimmung des Glühverlustes nachgewiesen. Reines Natriumperborat verliert beim Glühen 56 bis 57% an Gewicht. Wird die Lösung von 1 g Natriumperborat in 100 ccm Wasser unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit n-Salzsäure titriert, so sollen bis zum Farbenumschlag 6,4 bis 6,5 ccm verbraucht werden.

Natriumperborat für medizinische Zwecke soll frei sein von Chlorid, Sulfat, Kalk und Barium.

**Gehaltsbestimmung.** Der Gehalt an aktivem Sauerstoff kann entweder mit Kaliumpermanganatlösung in schwefelsaurer Lösung oder auf jodometrischem Wege nach den von Rupp und Mielk (Arch. d. Pharmazie 245, 7; 1907) angegebenen Verfahren ermittelt werden.

## a) Jodwasserstoffmethode:



Man halte sich an die Reihenfolge: Jodkaliumlösung + verdünnte Schwefelsäure + Perborat und titriere das ausgeschiedene Jod nach 15 bis spätestens 30 Minuten.

b) Hypojoditmethode (siehe Wasserstoffsperoxyd S. 899). Man löst 0,2 g Natriumperborat vollständig in 50 ccm Wasser; darauf setzt man etwa 20 ccm Natronlauge (15 proz.) und 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung hinzu. Nach ca. 5 Minuten säuert man an und titriert das unverbrauchte Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurück.

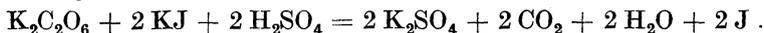
1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, resp.  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,007703 (log. = 0,88666 - 3) g  $\text{NaBO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Über die Bestimmung von Perboraten mit Titantrichlorid siehe Moser und Seeling (Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 73; 1913).

**Percarbonate.**

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wird wie bei Wasserstoffsperoxyd entweder mit Kaliumpermanganatlösung oder auf jodometrischem Wege, oder mit Titantrichloridlösung nach Moser und Seeling (Zeitschrift f. analyt. Chemie 52, 84; 1913) ermittelt. Um einen Sauerstoffverlust beim Auflösen der Percarbonate möglichst zu vermeiden, ist es notwendig, das Lösen in eiskaltem Wasser vorzunehmen. Ganz vermeiden läßt sich der Sauerstoffverlust nur bei der gasvolumetrischen Bestimmung.

a) Nach Rupp (Arch. d. Pharmazie 238, 157; 1900) gemäß der Gleichung:



Ausführung. 0,3 g Percarbonat werden mit einer abgekühlten Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 30 Minuten wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert.

b) Nach Rupp und Mielk (Arch. d. Pharmazie 245, 10; 1907) mittels Jodlauge. Das Verfahren beruht auf der Reaktion:



Ausführung. 0,3 g Percarbonat werden in 50 ccm eiskaltem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 20 ccm n-Kalilauge und 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung versetzt, nach 5 Minuten mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Jodüberschuß mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

In beiden Fällen entsprechen 1 Molekül Percarbonat 2 Atomen Jod.

**Persulfate.**

Die wichtigsten Persulfate des Handels sind das Ammonium- und Kaliumpersulfat.

Ammoniumpersulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Molek.-Gewicht: 228,20, bildet farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Kaliumpersulfat  $K_2S_2O_8$ . Molek.-Gew.: 270,32. Farblose Kristalle, die sich in 50 Teilen kaltem und in 4 Teilen siedendem Wasser lösen.

Die Lösungen von Ammonium- und Kaliumpersulfat reagieren sauer. Der Gehalt beider Präparate beträgt 95 bis 98% und geht beim Aufbewahren infolge allmählicher Zersetzung zurück.

**Erkennungsproben.** Silbernitratlösung gibt mit Kaliumpersulfatlösung eine Fällung von schwarzem Silberperoxyd. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Ammoniumpersulfat mit Ammoniaklösung und wenig Silbernitratlösung, so findet unter Erwärmung Entwicklung von Stickstoff statt.

Bariumchloridlösung gibt mit frisch bereiteten kalten Lösungen der nicht teilweise zersetzten Persulfate erst nach einigem Stehen eine Fällung. Beim Kochen fällt Bariumsulfat sofort aus.

Persulfate zeigen in vielen Fällen ähnliche Reaktionen wie Wasserstoffsperoxyd, so die Oxydation von Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalzen in alkalischer Lösung. Zum Unterschied von Wasserstoffsperoxyd entfärben sie Kaliumpermanganatlösung nicht; mit schwefelsaurer Titansulfatlösung tritt keine Gelbfärbung ein, mit Kaliumbichromatlösung, Schwefelsäure und Äther geschüttelt, erfolgt keine Blaufärbung des Äthers.

**Reinheitsprüfung.** Reine Persulfate, die für den Gebrauch im Laboratorium bestimmt sind, sollen möglichst frei sein von Schwermetallen und Chloriden. Ammoniumpersulfat soll ferner nicht mehr als 0,1% Glührückstand hinterlassen.

Zur Prüfung auf Chlorid wird die wässrige Lösung (1 : 50) mit 3 bis 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt; es darf höchstens schwache Opaleszenz eintreten. Fügt man eine größere Menge Silbernitratlösung hinzu, so wird die Chloridreaktion infolge Abscheidung eines schwarzen Niederschlages verdeckt.

Die Prüfung auf Schwermetalle kann in folgender Weise ausgeführt werden: Man verdampft die Lösung von 4 g Ammonium- oder Kaliumpersulfat in 50 ccm einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure (ca. 6%  $SO_2$ ) zur Trockne und löst den Abdampfrückstand in 40 ccm Wasser. Werden 20 ccm dieser Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so darf keine Veränderung eintreten. 20 ccm der Lösung des Abdampfrückstandes dürfen nach Zusatz von Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion nicht verändert werden. Nach weiterem Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonlösung darf höchstens Grünfärbung (infolge von Spuren von Eisen), keineswegs Abscheidung eines Niederschlages eintreten.

**Gehaltsbestimmung.** Die Bestimmung des Gehaltes wird am vorteilhaftesten auf maßanalytischem Wege ausgeführt.

a) Jodometrisch nach Rupp (Arch. d. Pharmazie 238, 157; 1900).

Das Verfahren beruht auf folgendem Vorgang, gemäß der Gleichung:



Man löst 1 g  $\overline{A}$  Ammonium- bzw. Kaliumpersulfat in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt in einer Lösung von 5 g Kaliumjodid

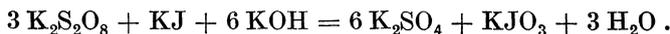
in 50 ccm Wasser, fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (25proz.) hinzu und läßt die Mischung mindestens 3 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln an einem lichtgeschützten Orte stehen. Sodann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und titriert 50 ccm mit  $\frac{N}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

1 ccm  $\frac{N}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,01141 (log. = 0,05729 - 2) g Ammoniumpersulfat oder 0,013516 (log. = 0,13083 - 2) g Kaliumpersulfat.

Die titrierte Flüssigkeit erhält sich lange andauernd farblos. Zu früh erfolgte Titration zeigt sich dadurch an, daß nach eingetretener Entfärbung alsbald wieder Gelbfärbung auftritt.

E. Müller und Ferber (Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 195; 1913) geben an, daß die Reaktion zwischen Überschwefelsäure und Jodwasserstoffsäure bei hoher Jodidkonzentration durch Zusatz von Ferrosulfatlösung so sehr beschleunigt wird, daß die Titration schon nach 5 Minuten erfolgen kann.

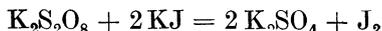
Von E. Müller (Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 299; 1913) ist ein weiteres jodometrisches Verfahren zur Bestimmung der Überschwefelsäure angegeben worden, welches auf folgender Beobachtung beruht. Persulfat bildet mit Jodid in alkalischer Lösung Hypojodit, welches beim Erwärmen rasch in Jodat übergeht.



Säuert man nun mit verdünnter Schwefelsäure an, so reagiert die Jodsäure in bekannter Weise mit der Jodwasserstoffsäure,



und wenn die erste Reaktion vollständig verlaufen ist, wird eine der Bruttogleichung



entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt, die man mit Thiosulfat titrieren kann.

Ausführung. Man löst 2 g Kaliumjodid in 25 ccm 2-n-Natronlauge, setzt 20 ccm der Persulfatlösung (2 g auf 100 ccm) hinzu und kocht die Mischung unter Umschwenken 3 Minuten lang auf einer Asbestplatte. Nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung fügt man 30 ccm 2-n-Schwefelsäure hinzu und titriert mit  $\frac{N}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

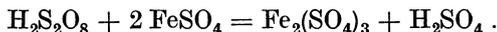
1 ccm  $\frac{N}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,01141 (log. = 0,05729 - 2) g Ammoniumpersulfat oder 0,013516 (log. = 0,13083 - 2) g Kaliumpersulfat.

Bemerkt wird, daß die verwendete Natronlauge mit Kaliumjodid und verdünnter Schwefelsäure keine Jodausscheidung veranlassen darf.

Die Methode versagt bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd; durch die Anwesenheit von Caroscher Säure wird die Genauigkeit nicht beeinträchtigt.

b) Mit Ferrosulfat und Kaliumpermanganat nach Le Blanc und Eckhard (Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 355; 1899).

Man versetzt in schwefelsaurer Lösung mit einem Überschuß von Ferrosulfatlösung und titriert mit Kaliumpermanganat zurück.



Le Blanc und Eckhard lösen das Persulfat, z. B. 2,5 g Kaliumpersulfat, in Wasser, bringen auf 100 ccm, entnehmen hiervon 10 ccm, versetzen mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 proz.) und dann mit einer gemessenen Menge Ferroammoniumsulfatlösung (etwa 30 g im Liter), daß 1 bis 10 ccm davon im Überschuß bleiben. Nach dem Zusatz der Eisensalzlösung fügt man etwa 100 ccm 70 bis 80° warmes, destilliertes Wasser hinzu und titriert den Überschuß des Ferrosulfates sofort mit  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung zurück. Die Reihenfolge der Manipulationen ist einzuhalten, sonst resultieren Analysendifferenzen bis 0,5%.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung = 0,01141 (log. = 0,05729 - 2) g Ammoniumpersulfat oder 0,013516 (log. = 0,13083 - 2) g Kaliumpersulfat.

c) Mit Oxalsäure und Kaliumpermanganat nach Kempf (Ber. 38, 3965; 1905, gemäß der Gleichung:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$ . Die Reaktion wird durch Silbersulfat als Katalysator beschleunigt.

Die Lösung von 0,5 g Persulfat in 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung wird nach Zusatz einer Lösung von 0,2 g Silbersulfat in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (10 proz.) 15 bis 20 Minuten lang erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser von etwa 40° auf ca. 100 ccm wird der Überschuß von Oxalsäure mit  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

d) Mit Titantrichlorid nach Knecht und Hibbert (Ber. 38, 3324; 1905).

Da die Persulfate mit Titantrichlorid keine Gelbfärbung geben, wie das Wasserstoffsuperoxyd, so kann die Titration nicht in der unter Wasserstoffsuperoxyd (S. 899) angegebenen Weise erfolgen. Man versetzt die Persulfatlösung mit einem Überschuß vollkommen eisenfreier, titrierter Titantrichloridlösung und titriert den Überschuß mittels Ferrisalzlösung zurück. Die Bestimmung wird unter Einleiten von Kohlendioxyd ausgeführt.

**Gasvolumetrisches Verfahren.** Nach E. Pannain (Chem.-Ztg. 28, 305; 1904) reagieren Persulfate mit Hydrazin unter Entwicklung von Stickstoff nach folgender Gleichung:



Die Ausführung erfolgt am zweckmäßigsten im Lungeschen Gasvolumeter in der in Bd. I unter gasvolumetrische Wasserstoffsuperoxydmethode S. 155 angegebenen Weise.

### Zimtsäure.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ . Molek.-Gew. 148,11.

Die Zimtsäure besteht aus farblosen, fast geruchlosen Nadeln oder rhombischen Prismen, die bei 133° schmelzen und bei 300° unter teil-

weiser Zersetzung sieden. Sie löst sich in etwa 2500 Teilen kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, in 4,5 Teilen Alkohol, 17 Teilen Chloroform und 110 Teilen Schwefelkohlenstoff.

**Erkennungsproben.** Erwärmt man 0,1 g Zimtsäure im Wasserbade mit 20 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so tritt ein Geruch nach Benzaldehyd auf. Über den Nachweis der Zimtsäure siehe auch Schenk und Burmeister (Pharmaz. Ztg. 60, 213; 1915, ref. in Zeitschrift f. analyt. Chemie 57, 468; 1918).

**Mikrochemischer Nachweis der Zimtsäure.** Tunmann (Pharmaz. Centralhalle 54, 133; 1913, ref. Zeitschr. f. analyt. Chemie 53, 207; 1914).

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 1 g Zimtsäure darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand geben.

Schwefelsäure und Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Zimtsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf weder durch Bariumnitratlösung, noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Fremde organische oder harzige Stoffe: 1 g Zimtsäure soll sich in heißer Schwefelsäure höchstens mit weingelber, nicht aber mit brauner Farbe auflösen.

Benzoessäure: Schüttelt man 1 g Zimtsäure mit 100 ccm Wasser während einer Stunde bei 20° öfter gut durch und filtriert, so dürfen 50 ccm des Filtrates nicht mehr als 1,4 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zur Neutralisation erfordern. (Als Indikator verwendet man Phenolphthalein.) Zimtsäure löst sich bei 20° im Verhältnis 1 : 2400, Benzoessäure 1 : 360. Bei gleicher Behandlung wie oben liefert Benzoessäure ein Filtrat, von dem 50 ccm 11,2 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge erfordern. Spuren von Benzoessäure lassen sich auf diese Art in der Zimtsäure nicht nachweisen, wohl aber ein Gehalt von über 1%. Eine Zimtsäure, die 1% Benzoessäure enthält, verbraucht nach obiger Angabe 1,6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge. Nach de Jong bestimmt man die Benzoessäure neben Zimtsäure, indem man das Gemisch der beiden Säuren in Schwefelkohlenstoff löst, eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zufügt, nach 24 Stunden den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom abdestilliert und die Gewichtszunahme des Rückstandes ermittelt (Chem. Centralblatt 1910, I, 479). Über den Nachweis von Benzoessäure neben Zimtsäure siehe auch Zeitschr. f. analyt. Chemie 57, 469; 1918. Überführung der Benzoessäure in Salicylsäure durch Behandeln mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung.

**Gehaltsbestimmung.** Man löst 1 g Zimtsäure in 10 ccm n-Natronlauge und etwas Wasser und titriert mit n-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. 1 ccm verbrauchter Natronlauge entspricht 0,14811 (log. = 0,17059 - 1) g Zimtsäure.

Bestimmung der Zimtsäure durch Brom siehe de Jong (Rev. travaux chim. de Pays-Bas 30, 223 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 58; 1913).

## V. Pharmazeutische Präparate.

### a) Adsorbierende Arzneistoffe.<sup>1)</sup>

#### Kohle für medizinischen Gebrauch.

Für medizinische Zwecke finden sowohl Kohlen aus tierischem, wie aus pflanzlichem Material Verwendung.

**Reinheitsprüfung.** Säurelösliche Bestandteile: Wird eine Mischung von 45 ccm Salzsäure (25proz.) und 110 ccm Wasser mit 5 g Kohle 5 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser auf 200 ccm ergänzt, filtriert und werden 150 ccm des Filtrates eingedampft, so darf der bei 110° getrocknete Abdampfrückstand nicht mehr als 0,05 g betragen.

**Prüfung auf Bestandteile, die von mangelhafter Verkohlung herrühren.** Werden 10 ccm Natronlauge (15proz.) mit 0,25 g Kohle zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert, so soll das Filtrat farblos sein.

**Nachweis von Sulfiden.** Die beim Kochen von 20 ccm Wasser, 5 ccm Salzsäure (25proz.) und 0,5 g Kohle entweichenden Dämpfe dürfen angefeuchtetes Bleiacetatpapier nicht bräunen.

**Feuchtigkeits- und Aschengehalt.** Beim Trocknen bei 120° dürfen 2 g nicht mehr als 0,5 g an Gewicht verlieren. Werden 0,5 g Kohle mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtet und bis zur vollständigen Verbrennung erhitzt, so dürfen höchstens 0,02 g Rückstand hinterbleiben.

**Prüfung auf Cyanide.** Von einem Gemisch von 5 g Kohle, 2 g Weinsäure und 50 ccm Wasser werden ca. 30 ccm abdestilliert. Als Vorlage dient ein Kolben nach Fresenius, welcher 0,5 ccm n-Kalilauge und 10 ccm Wasser enthält. Wird das Destillat mit 3 ccm einer Lösung von 0,2 g Ferrosulfat in 10 ccm Wasser mit kleiner Flamme langsam bis zum beginnenden Kochen erhitzt und mit 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, so darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Blaufärbung eintreten.

**Prüfung auf Adsorptionsvermögen.** Werden 20 ccm einer Lösung von 0,15 g Methylenblau (medic. Merck) in 100 ccm Wasser mit 0,1 g fein gesiebter und bei 120° getrockneter Kohle in einem verschlossenen Glase eine Minute lang geschüttelt, so soll vollständige Entfärbung eintreten. (Nicht filtrieren!) Siehe auch Wiechowski, Die Therapie der Gegenwart 63, 127; 1922.

**Verfahren von Joachimoglu** (Über das Adsorptionsvermögen der Tierkohle und seine Bestimmung, Biochem. Zeitschr. 77, 1; 1916). Eine Mischung von ca. 0,2 g (genau gewogen!) fein gesiebter und bei 100° getrockneter Kohle und 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung wird in einer Glasstößelflasche 30 Minuten lang geschüttelt und sodann scharf zentrifugiert. 25 ccm der klaren Flüssigkeit werden mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Dazu sollen höchstens 14 ccm erforderlich sein.

Kobert (Chem.-Ztg. 41, 462; 1917) hält die Untersuchungsmethode von Joachimoglu für sehr empfehlenswert.

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr.

Über die adsorbierenden Eigenschaften verschiedener Kohlensorten siehe Rosenthaler und Türk (Arch. d. Pharmazie 244, 517; 1906) und Rosenberg (Pharm. Ztg. 66, 723; 1921).

Anmerkung. Prüfungsvorschriften für Tierkohle nach dem Erlaß des österreichischen Ministerium des Innern vom 11. November 1914 und Ergänzung vom 28. Dezember 1914 siehe Pharmaz. Ztg. 59, 948; 1914 u. 60, 147; 1915.

### Bolus alba

für innerlichen Gebrauch.

Ton. Argilla alba.

Bolus besteht im wesentlichen aus wasserhaltigem Aluminiumsilicat von wechselnder Zusammensetzung.

Untersuchung des für internen Gebrauch Verwendung findenden Bolus.

Bolus darf beim Übergießen mit Salzsäure nicht aufbrausen und beim Abschlämmen keinen sandigen Rückstand hinterlassen.

Nach E. Richter (Apoth.-Ztg. 29, 978; 1914) sollen 5 g Bolus, mit 7,5 g destilliertem Wasser verrieben, eine gießbare Masse geben. Bolus für innerlichen Gebrauch soll keine in Wasser löslichen Chloride und Sulfate enthalten und frei von Schwermetallen sein; Calcium, Eisen und Magnesium dürfen nur in Spuren vorhanden sein.

Rapp (Pharmaz. Ztg. 61, 355; 1916) weist auf die Notwendigkeit hin, den Bolus auf Adsorptions- und Wasseraufsaugfähigkeit zu prüfen, da er festgestellt hat, daß die Bolussorten sowohl in bezug auf Adsorptionskraft, wie Imbibitionsfähigkeit erheblich differieren. Nach Rapp wird die Adsorptionskraft in folgender Weise ermittelt:

Zu je 100 ccm einer 0,1proz. Methylenblaulösung (mediz.), die sich in einem Glaszylinder mit Glasstöpsel befindet, werden 2,5 g der zu untersuchenden Bolussorte gegeben, 1 Minute lang geschüttelt und dann zum Absetzenlassen beiseite gestellt. Tritt keine vollkommene Entfärbung ein, so werden weitere 2,5 g Bolus zugesetzt und mit dem Zusatz so lange fortgefahren, bis die Entfärbung eine vollständige ist. Rapp fand, daß von einer Bolussorte 2,5 bis 5 g die Methylenblaulösung vollständig entfärbten, während von einer anderen Sorte dazu 15 g notwendig waren. Bei längerem Erhitzen des Bolus nimmt die Adsorptionskraft bedeutend ab.

Zur Ermittlung des Feuchtigkeitsaufnahmevermögens werden 100 g der zu untersuchenden Bolussorte in eine Pulverflasche mit Glasstöpsel gebracht. Darauf stanzt man mittels eines Korkbohrers aus einer Kartoffel ein zylindrisches Stück aus. Dieses wird mit Bolus eingepudert, gewogen und dann in die Mitte der 100 g gebracht. Nach 1, 2, 3 Tagen wird das Stück mit einer Pinzette herausgeholt und nach stets gleichmäßigem Abklopfen des überflüssig anhaftenden Pulvers gewogen. Der gefundene Gewichtsverlust des Kartoffelstückes zeigt die Menge der Feuchtigkeitsaufnahme des untersuchten Bolus an.

Herzog und Leonhard (Apoth.-Ztg. 31, 532; 1916) haben auf Grund der von E. Richter und von Rapp vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden Normen aufgestellt, denen Bolus für internen Gebrauch entsprechen soll.

## b) Alkaloide.<sup>1)</sup>

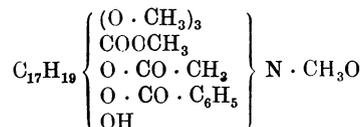
### Alkaloide.

In der folgenden Prüfungsaufstellung für Alkaloide sind nur die in der Medizin gebräuchlichsten Alkaloide aufgeführt. Aus Zweckmäßigkeitsgründen sind einmal die Basen, einmal die Salze oder beide beschrieben, je nachdem in der Praxis die einen oder die anderen bevorzugt werden (vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandlungen Nr. 22).

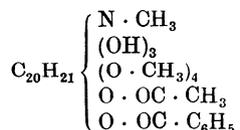
### Aconitin.

$C_{34}H_{45}O_{11}N$ . Molek.-Gew. 643,54.

Nach Guareschi hat das Aconitin wahrscheinlich folgende Formel:



nach Winterstein und Trier:



(Vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 22, S. 4.)

**Eigenschaften.** Das reine, aus den Knollen von *Aconitum Napellus* hergestellte krystallisierte Aconitin bildet farblose, tafelförmige Krystalle, die in Wasser (1 : 720) mit schwach alkalischer Reaktion, in Alkohol (1 : 37), in Äther (1 : 40), in Benzol (1 : 5,5), in Petroläther (1 : 2800) und in Chloroform sehr leicht löslich sind. Die Lösungen der Base sind rechtsdrehend, die der Salze linksdrehend. Aconitin schmilzt bei ca. 190°.

**Erkennungsproben.** Löst man Aconitin unter Zuhilfenahme von etwas Salzsäure in Wasser, so erhält man auf Zusatz von Tanninlösung oder Jodlösung reichliche Niederschläge. Solche erzeugen auch andere Alkaloidreagenzien, wie Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberchlorid, Goldchlorid usw. — Erhitzt man 0,001 g Aconitin mit 2 bis 4 Tropfen Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,75) auf dem siedenden Wasserbade in einer Porzellanschale 5 bis 6 Minuten lang, so nimmt die Lösung höchstens eine gelbliche Färbung an. Gibt man aber ein Kryställchen Resorcin zu und erhitzt weiter, so färbt sich die Mischung gelbrot (Zeitschr. f. analyt. Chemie 51, 334; 1912). — Versetzt man

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. J. Meßner.

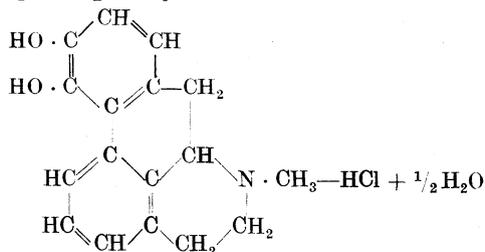
die wässrige Lösung von Aconitinnitrat (1 : 50) mit konz. Kaliumpermanganatlösung, so entsteht ein purpurfarbiger, krystallinischer Niederschlag (Aconitinpermanganat), der durch 1 Tropfen Bromwasser nicht verändert wird (Unterschied von Cocain und Hydrastin; vgl. Dunstan - Carr, Mercks Reag.-Verz. 1916, 105).

**Reinheitsprüfung.** In konz. Schwefelsäure und in Salpetersäure muß sich Aconitin ohne Färbung lösen (fremde Alkaloide). — Bringt man 0,01 g Aconitin in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure zur Trockne und gibt zum Rückstand nach dem Erkalten einige Tropfen alkoholische Kalilauge (1 : 20), so darf keine Violett-färbung eintreten (Atropin, Veratrin), auch darf sich der Rückstand nicht purpurrot färben (Pseudoaconitin). — Erwärmt man 0,01 g Aconitin mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure vorsichtig und gibt 5 Tropfen Vanadinschwefelsäure zu, so darf keine violettrote Färbung auftreten (Pseudoaconitin). — 0,5 g Aconitin dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst etwa 0,5 g Aconitin in 50 ccm absolutem Alkohol, gibt Lackmoidlösung (Zeitschr. f. angew. Chemie 16, 449, 468; 1903) zu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure bis zum Umschlag in Rot. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure entspricht 0,06435 (log. = 0,80855 - 2) g Aconitin.

**Anmerkung.** Das gebräuchlichste Aconitinsalz ist das Aconitinnitrat,  $C_{34}H_{45}O_{11} \cdot HNO_3$ ; Molek.-Gewicht: 706,56. Es bildet farblose Krystalle, die sich in Wasser, besonders in heißem (1 : 10), lösen. Beim Erhitzen zersetzt es sich und zeigt keinen glatten Schmelzpunkt (nach dem französischen Arzneibuch bei 200° unter Zersetzung). Es kann dem Aconitin entsprechend geprüft werden. Die titrimetrische Bestimmung des Salzes kann mit Poiriers Blau als Indicator und  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge in analoger Weise ausgeführt werden, wie sie bei Chininhydrochlorid (weiter unten) beschrieben wird.

### Apomorphinhydrochlorid.



Molek.-Gew. 312,71. (85,46%  $C_{17}H_{17}O_2N$ ; 11,66% HCl; 2,88%  $H_2O$ .)

**Eigenschaften.** Apomorphinhydrochlorid bildet weiße bis grauweiße Kryställchen, die sich in etwa 50 Teilen Wasser und 40 Teilen Wein-geist, nicht aber in Äther, Petroläther und Chloroform lösen.

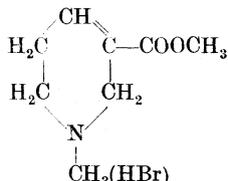
**Erkennungsproben.** Die Lösung 1 : 100 Wasser ist gegen Lackmuspapier neutral und färbt sich beim Stehen an der Luft allmählich grün. Haltbarer ist die Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure. Setzt man

zu der Lösung einen Überschuß von Salzsäure (spez. Gewicht 1,19), so scheidet sich das Apomorphinhydrochlorid wieder aus. — Trocknet man Apomorphinhydrochlorid über Schwefelsäure, so verliert es ungefähr 3,6% Wasser, das es beim Liegen an der Luft wieder aufnimmt. — Löst man Apomorphinhydrochlorid in Salpetersäure, so erhält man eine blutrote Lösung. — Versetzt man 10 ccm der Apomorphinhydrochloridlösung 1 : 10 000 mit 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 : 10), so färbt sich die Mischung blau. — Versetzt man 10 ccm derselben Lösung mit 1 ccm Chloroform und etwas Natronlauge und schüttelt mit Luft, so nimmt die wässrige Lösung vorübergehend eine rotviolette, das Chloroform eine blaue Färbung an. — Versetzt man die wässrige Lösung des Apomorphinhydrochlorids 1 : 100 mit Natriumbicarbonatlösung, so erhält man einen Niederschlag, der sich an der Luft rasch grün färbt. Der grüne Körper löst sich dann in Äther mit purpurvioletter, in Chloroform mit blauvioletter Färbung. — Versetzt man eine wässrige Lösung von Apomorphinhydrochlorid mit einer Lösung von 0,3 g Uranacetat und 0,3 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser, so entsteht ein brauner Niederschlag, der durch Säuren entfärbt und gelöst, durch Alkalien wieder hervorgerufen wird (Wangerin, Mercks Reag.-Verz. 1916, 434). — Schüttelt man 1 ccm wässrige Apomorphinhydrochloridlösung (1%) etwa 1 Minute lang mit 4 Tropfen Kaliumdichromatlösung (0,3 proz.), bis die Mischung dunkelgrün geworden ist, und schüttelt sie dann mit 10 ccm Essigäther, so färbt sich dieser dauernd violett. Auf vorsichtigen Zusatz von 5 Tropfen Zinnchlorürlösung (1 g Zinnchlorür, 50 ccm Salzsäure [25 proz.] und 50 ccm Wasser) und auf erneutes einmaliges Umschütteln färbt sich der Essigäther grün. Zusatz von Kaliumdichromatlösung bewirkt wieder die violette Färbung (Pharmaz. Ztg. 1902, 739). — Gibt man zu der Lösung von Apomorphinhydrochlorid (1 : 100) etwas Salpetersäure und Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag; Zusatz von Ammoniak bewirkt sofortige Schwarzfärbung.

**Reinheitsprüfung.** 0,5 g Apomorphinhydrochlorid dürfen nach dem Verbrennen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Die frisch bereitete wässrige Lösung des Apomorphinhydrochlorids (1 : 100) soll farblos oder doch nur sehr wenig gefärbt sein. — 5 ccm Äther dürfen sich beim Schütteln mit 0,1 g trockenem Apomorphinhydrochlorid gar nicht oder doch nur blaßrötlich färben. — 0,1 g Apomorphinhydrochlorid wird in 10 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Äther überschichtet, mit 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat versetzt und bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages geschüttelt. Die wässrige Lösung wird abgelassen, der Äther noch dreimal mit je 20 ccm Wasser gründlich gewaschen und dann im Reagensglas vollständig verdampft. Der abgekühlte Rückstand wird mit 5 ccm konz. Salpetersäure, die 0,5% Silbernitrat enthält, übergossen und das Reagensglas nach 10 Minuten 1 Stunde lang ins siedende Wasserbad gestellt. Nach dieser Zeit dürfen am Boden der klaren, unverdünnten braunen Flüssigkeit keine oder doch nur eben wahrnehmbare Klümpchen von Chlorsilber vorhanden sein (Chloromorphid; Pharmaz. Ztg. 1910,

693). — Eine etwa nötige Prüfung des Apomorphinhydrochlorids auf Morphinhydrochlorid läßt sich nach Vorschrift des französischen Arzneibuches (1908, 55) am schnellsten mikroskopisch ausführen. Unter dem Mikroskope muß das Präparat nur ganz gut ausgebildete prismatische Krystalle zeigen, nicht aber abgeplattete Nadeln.

### Arecolinhydrobromid.



Molek.-Gew. 236,13.

(65,68%  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ ; 34,32%  $\text{HBr}$ .)

**Eigenschaften.** Arecolinhydrobromid bildet feine, weiße Nadeln, die nach dreitägigem Trocknen über Schwefelsäure bei 170 bis 171° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser (mit kaum saurer Reaktion) und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. Die Lösungen sind optisch inaktiv.

**Erkennungsproben.** Wird die wässrige Lösung des Arecolinhydrobromids (1 : 10) mit Quecksilberchlorid versetzt, so entsteht zunächst eine weiße Fällung, welche sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Erst nach längerem Stehen scheiden sich farblose Krystalle ab. — In der Lösung (1 : 10) bewirkt Jodjodkaliumlösung einen braunen, Bromwasser einen gelben und Silbernitratlösung einen gelblichen Niederschlag. Dagegen rufen Gerbsäure- oder Platinchloridlösungen sowie Kalilauge keinen Niederschlag hervor. — Erwärmt man Arecolin mit Bleisuperoxyd und Eisessig, filtriert das Reaktionsgemisch und gibt davon einige Tropfen in eine Lösung von Morphin in Schwefelsäure, so erhält man eine grünliche und dann violette Flüssigkeit. Verwendet man eine Lösung von Kodein in Schwefelsäure, so erhält man eine blaue Mischung (Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, 1914, 692). — Andere Erkennungsproben siehe Reichard, Pharmaz. Zentralhalle 1906, 555.

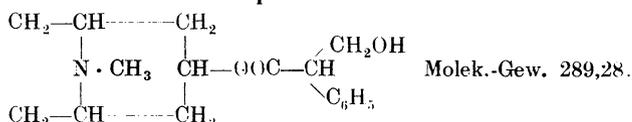
**Reinheitsprüfung.** Arecolinhydrobromid darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,1% Asche hinterlassen. — Beim Aufbewahren über Schwefelsäure darf Arecolinhydrobromid kaum an Gewicht verlieren.

**Quantitative Bestimmung.** In eine Glasstöpselflasche von 150 ccm Rauminhalt gibt man 100 ccm absoluten Alkohol und einige Tropfen einer 1proz. wässrigen Lösung von Poiriers Blau und läßt unter Umschütteln so lange  $\frac{1}{5}$ -Kalilauge zutropfen, bis die Farbe der Mischung in Rot übergegangen ist und sich die blaue Färbung auch beim Schütteln nicht mehr zurückbildet. Jetzt gibt man 0,5 g Arecolinhydrobromid zu, worauf sich die Flüssigkeit wieder blau färbt. Man titriert alsdann mit  $\frac{1}{5}$ -Kalilauge auf Rot. Die Titration soll möglichst rasch ausgeführt werden und die Flasche nicht zu oft geöffnet werden, da sonst durch den Kohlensäuregehalt der Luft, die eindringen könnte, kleine

Fehler entstehen könnten. Kennt man daher die zur Neutralisation von 0,5 g Arecolinhydrobromid erforderliche Menge Lauge, so wiederholt man den Versuch, indem man zu Beginn der Titration gleich die Gesamtmenge der nötigen Lauge weniger 0,1 ccm zusetzt. Dann titriert man aus. 1 ccm  $\frac{1}{5}$ -Kalilauge entspricht 0,0472 (log. = 0,67394 - 2) g Arecolinhydrobromid.

**Anmerkung.** Arecolinbase ist eine farblose, ölige, alkalisch reagierende Flüssigkeit, die bei etwa 220° siedet. Sie löst sich nicht nur in Alkohol und Äther, sondern auch in Wasser sehr leicht (in jedem Verhältnis), weshalb man die Base auch aus der wässrigen Lösung der Salze nicht durch Alkalien abscheiden kann. Von den meist krystallisierten Salzen des Arecolins wird nur das Hydrobromid medizinisch gebraucht.

### Atropin.



**Eigenschaften.** Atropin bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die sich in etwa 300 Teilen Wasser (mit alkalischer Reaktion), leicht in Alkohol (1 : 8), Äther (1 : 25), Amylalkohol, Chloroform (1 : 4) und Benzol (1 : 35) lösen. In Petroläther ist es kaum löslich. Das reine, optisch inaktive Atropin schmilzt bei 115°.

**Erkennungsproben.** Bringt man 0,01 g Atropin in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade mit etwas rauchender Salpetersäure zur Trockne und gibt zu dem kaum gelblich gefärbten Rückstand nach dem Erkalten alkoholische Kalilauge, so färbt er sich violett. Eindeutiger ist folgende Reaktion (nach Wasicky): Man übergießt etwas Atropin mit 1 Tropfen einer Lösung von 2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 6 g konz. Schwefelsäure und 0,4 g Wasser und erwärmt vorsichtig, bis vom Alkaloid eine Rotfärbung auszugehen beginnt. Die Mischung färbt sich dann allmählich violettrot. — Löst man einige Kryställchen Atropin in 1 ccm  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure, gibt hiervon 1 Tropfen auf einen Objektträger und läßt 1 Tropfen Bromwasser oder Brombromkaliumlösung (1 g Brom, 2 g Kaliumbromid und 20 ccm Wasser) zufließen, so beobachtet man unter dem Mikroskop (bei ca. 50facher Vergrößerung) zunächst eine wolkige Trübung und Strömung im Tropfen, und es entstehen dann mehr oder weniger rasch kleine Krystalle (feine, blaßgelbe Nadelchen), welche sich vermehren und schließlich wieder verschwinden, wenn die Verdunstung des Broms nicht durch Auflegung eines Deckglases verhindert wird (vgl. Eder, Schweizer Apoth.-Ztg. 1916, 501). — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 459.

**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Atropin darf beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. — 0,1 g Atropin muß sich in 5 ccm Schwefelsäure ohne Färbung lösen. Gibt man zu dieser Lösung Salpetersäure, so darf gleichfalls keine Färbung eintreten. — In alkoholischer

Lösung muß Atropin optisch inaktiv sein. Je mehr Hyoscyamin es enthält, desto mehr dreht die alkoholische Lösung nach links. (Hyoscyamin:  $\alpha_D = -20^\circ 3'$ .)

**Quantitative Bestimmung.** Man löst etwa 0,3 g Atropin in 50 ccm absolutem Alkohol, gibt einige Tropfen Lackmoidlösung zu und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure bis Rot. Will man in wässriger Lösung titrieren, so verwendet man als Indikator Methylrotlösung (0,2 g : 100 ccm Alkohol). Man löst etwa 0,3 g Atropin in 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und 20 ccm Wasser, gibt 1 Tropfen Methylrotlösung zu und läßt nun so viel  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zufließen, bis die rosarote Färbung in Gelb umschlägt. (Über die Verwendung von Methylrot als Indikator vergl. Ber. 41, 3905; 1908.) 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure entspricht 0,0289 (log. = 0,46090 - 2) g Atropin.

### Atropinsulfat.

$(C_{17}H_{23}O_3N)_2H_2SO_4 + H_2O$ . Molek.-Gew. 694,65.  
(83,37%  $C_{17}H_{23}O_3N$ ; 14,12%  $H_2SO_4$ ; 2,51%  $H_2O$ .)

**Eigenschaften.** Atropinsulfat, das medizinisch zumeist gebrauchte Atropinsalz, bildet ein weißes, krystallinisches Pulver (kleine nadelartige Krystalle), das sich in gleichen Teilen Wasser und Alkohol mit neutraler Reaktion löst. In Äther, Benzol und Chloroform ist es fast unlöslich. In 90proz. Alkohol löst es sich im Verhältnis 1 : 3. Der Schmelzpunkt des Atropinsulfates ist ein Zersetzungspunkt, weshalb er sehr vorsichtig ausgeführt werden muß. Erwärmt man das Atropinsulfat zu rasch, so findet man den Schmelzpunkt bis zu  $190^\circ$ , erwärmt man zu langsam, so findet man ihn schon bei  $185^\circ$  und noch niedriger. Wesentlich niedriger kann er gefunden werden, wenn das Atropinsulfat vorher nicht über Schwefelsäure getrocknet wurde. Man ist deshalb von der Schmelzpunktbestimmung des Atropinsulfates abgekommen und bestimmt jetzt den Schmelzpunkt der aus dem Atropinsulfat abgeschiedenen Base. Zu diesem Zwecke versetzt man die wässrige Lösung des Atropinsulfates (1 + 24) mit Ammoniakflüssigkeit, sammelt die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle auf einem kleinen Filter, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie über Schwefelsäure. Die so erhaltene Base soll bei  $115,5^\circ$  schmelzen. Auch den Schmelzpunkt des leicht darstellbaren Goldchloriddoppelsalzes des Atropins kann man bestimmen. Er soll bei einem guten Präparate nicht über  $138^\circ$  liegen.

**Erkennungsproben.** Wie bei Atropin angegeben, auszuführen. — In einem Reagensglase erhitzt man 0,01 g Atropinsulfat bis zum Auftreten weißer Nebel, gibt 1,5 ccm Schwefelsäure zu, erwärmt bis zur beginnenden Bräunung und setzt dann sofort vorsichtig 2 ccm Wasser zu. Es macht sich ein eigenartiger Geruch bemerkbar. Nach Zusatz von einem kleinen Krystall Kaliumpermanganat tritt ein Geruch nach Bittermandelöl auf.

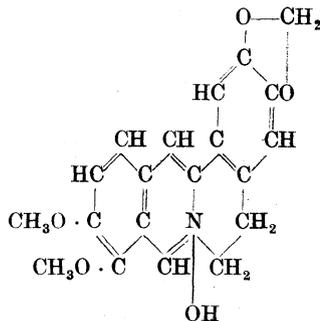
**Reinheitsprüfung.** Atropinsulfat darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,1% Rückstand hinterlassen. — 0,1 g Atropinsulfat muß sich in 2 ccm Schwefelsäure ohne Färbung lösen; diese Lösung darf auch nach

Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure keine Färbung annehmen (fremde Alkaloide). — Versetzt man die Lösung von 0,1 g Atropinsulfat in 6 ccm Wasser mit 4 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gewicht 0,96), so darf nicht sofort eine Trübung entstehen (Apoatropin). — 1 g Atropinsulfat verliert beim Trocknen bei 100° nicht mehr als 0,04 g an Gewicht (Krystallwasser + Feuchtigkeit). — Zeigt die isolierte Base den richtigen Schmelzpunkt und ist die alkoholische Lösung der Base optisch inaktiv, so ist eine besondere Prüfung auf Hyoscyamin kaum erforderlich. Man kann aber noch folgende Probe vornehmen. Eine heiße, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Atropinsulfat (1 : 50) versetzt man mit Goldchloridlösung und läßt erkalten. Es dürfen sich keine oder doch nur ganz vereinzelt Kryställchen von Hyoscyamingoldchlorid (Blättchen oder nadelförmige Krystalle von gelber Farbe) abscheiden.

**Quantitative Bestimmung.** Atropinsulfat kann in derselben Weise wie Arecolinhydrobromid titrimetrisch bestimmt werden. 1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge entspricht 0,0694 g Atropinsulfat (vgl. unter Arecolinhydrobromid). Einfach ist auch folgende Bestimmungsmethode. In einer Glasstöpselflasche von 200 ccm Rauminhalt löst man 0,2 g Atropinsulfat in 20 ccm Wasser und gibt 10 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 10) und 100 ccm Äther zu. Man schüttelt kräftig durch und läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde zum Absetzen stehen. Inzwischen gibt man in eine Glasstöpselflasche von 150 ccm Rauminhalt 20 ccm Wasser, 10 ccm Äther und 1 bis 2 Tropfen alkoholische Jodeosinlösung (1 : 500) und schüttelt gut um. Färbt sich die wässrige Schicht rot bzw. rosarot, so gibt man tropfenweise so lange  $\frac{n}{100}$ -Salzsäure (oder auch eine Mischung von 1 Raumteil  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure mit 9 Raumteilen Wasser) zu, bis die wässrige Schicht nach dem Schütteln farblos geworden ist. Jetzt nimmt man aus der zuerst bereiteten ätherischen Lösung des Alkaloides 50 ccm mit der Pipette heraus und läßt sie in das neutrale Wasser-Äthergemisch einfließen. Es färbt sich sofort rosarot. Unter ständigem Umschütteln läßt man so viel  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure zufließen, bis die wässrige Schicht gerade farblos geworden ist. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure berechnet man mit 0,03473 ( $\log. = 0,54070 - 2$ ) g Atropinsulfat.

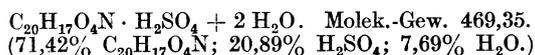
### Berberin.

Berberin (Berberiniumhydroxyd), die freie Base,



ist ein unbeständiger Körper und nur in wässriger Lösung bekannt. Wenn von krystallisiertem Berberin die Rede ist, so versteht man darunter gewöhnlich das Berberincarbonat,  $C_{20}H_{17}O_4N \cdot H_2CO_3 + 5 H_2O$ , oder die Aldehydform des Berberins, das Berberinal,  $C_{20}H_{19}O_5N$ , gelbe Nadeln vom Schmelzpt.  $144^\circ$ , die in kaltem Wasser fast unlöslich sind und beim Erwärmen in Wasser als Berberiniumhydroxyd in Lösung gehen. Die wässrige Lösung ist alkalisch und optisch inaktiv. In Alkohol löst sich Berberinal verhältnismäßig leicht, schwer hingegen in Äther, Chloroform und Petroläther. Für medizinische Zwecke kommen zumeist nur die Sulfate und das Hydrochlorid des Berberins in Betracht (vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandlungen Nr. 22).

### Berberinbisulfat.

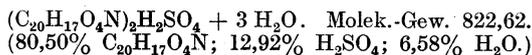


**Eigenschaften.** Berberinbisulfat bildet gelbe Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. In Äther und Chloroform sind sie fast unlöslich. Berberinbisulfat hat keinen konstanten Schmelzpunkt; es zersetzt sich beim Erhitzen. Die wässrige Lösung 1 : 100 reagiert sauer und gibt mit Bariumchloridlösung einen in Säuren unlöslichen Niederschlag.

**Erkennungsproben.** Versetzt man die gesättigte wässrige Lösung des Berberinbisulfates mit Chlorwasser, so färbt sich die Mischung rot. Bromwasser bewirkt einen braungelben Niederschlag. — Gibt man zur gesättigten alkoholischen Lösung des Berberinbisulfates Jodjodkaliumlösung in geringem Überschuß, so bilden sich grün glänzende Nadeln oder Blättchen (Dijodberberinhydrojodid). — In Perhydroschwefelsäure löst sich Berberinbisulfat mit dunkelroter Färbung, die allmählich in Braun übergeht. — Versetzt man 10 ccm der gesättigten wässrigen Lösung des Berberinbisulfates mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,15) so entsteht eine krystallinische Ausscheidung (Berberinnitrat). — Gibt man zur wässrigen Lösung des Berberinbisulfates (1 : 500) Dinitro- $\alpha$ -Naphtholsulfosäurelösung (wässrige Lösung des Kaliumsalzes), so bildet sich eine orangegelbe gelatinöse Ausscheidung (Zeitschr. f. analyt. Chemie 49, 344; 1910). — Versetzt man 10 ccm der gesättigten wässrigen Lösung nach dem Erwärmen auf  $50^\circ$  und nach Zusatz von 1 bis 2 ccm Natronlauge (10 proz.) mit 5 ccm Aceton, so entsteht beim Erkalten allmählich eine krystallinische Ausscheidung von Berberin-Aceton,  $C_{20}H_{17}O_4N \cdot (CH_3)_2CO$ , blaßgelbe, in Aceton lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln. (Gordin, Arch. d. Pharmazie 240, 146; 1902 und Bauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 716; 1913.) — Mischt man 10 ccm der gesättigten alkoholischen Lösung des Berberinbisulfates mit 3 ccm gelbem Schwefelammonium, so scheidet sich ein braunschwarzer, krystallinischer Niederschlag ab. — Die gesättigte wässrige Lösung des Berberinbisulfates wird durch Ammoniakflüssigkeit, Ammoniumcarbonatlösung und Natriumcarbonatlösung rot gefärbt, ebenso durch wenig Natronlauge, durch viel Natronlauge wird sie fleischfarbig gefällt. Dieser Niederschlag löst sich in Chloroform mit grüner Farbe.

**Reinheitsprüfung.** Versetzt man eine Lösung von 0,5 g Berberinbisulfat in 50 ccm Wasser mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit und schüttelt mit 30 ccm einer Mischung aus gleichen Raumteilen Äther und Petroläther aus, so darf der abgehobene filtrierte Äther nach dem Verdunsten nicht mehr als 0,002 g Rückstand hinterlassen. Der geringe Rückstand besteht zumeist nur aus Berberin. Ein wesentlich größerer Rückstand würde auf einen unzulässigen Gehalt von Hydrastin und anderen Alkaloiden hinweisen. — Versetzt man 10 ccm der wässrigen Lösung des Berberinbisulfates (evtl. nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure) mit Kaliumjodatlösung und Stärkelösung, so darf keine Blaufärbung auftreten (Oxyacanthin). — Trocknet man 1 g Berberinbisulfat bei 105° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,078 g an Gewicht verlieren. — Beim Verbrennen darf 1 g Berberinbisulfat nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

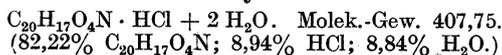
### Berberinmonosulfat.



**Eigenschaften.** Berberinmonosulfat bildet ein hellgelbes krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Seine Lösungen reagieren neutral. In Äther, Chloroform und Petroläther ist es fast unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne einen konstanten Schmelzpunkt zu zeigen.

**Erkennungsproben und Reinheitsprüfung** werden analog der Berberinbisulfatprüfung ausgeführt. Beim Trocknen bei 105° darf 1 g Berberinmonosulfat nicht mehr als 0,075 (theoretisch: 0,0658) g an Gewicht verlieren und beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

### Berberinhydrochlorid.



**Eigenschaften.** Berberinhydrochlorid bildet gelbe, glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In Äther, Chloroform und Petroläther sind sie fast unlöslich. Berberinhydrochlorid zersetzt sich beim Erhitzen, ohne einen konstanten Schmelzpunkt zu zeigen. Die wässrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag.

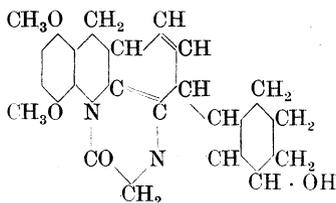
**Erkennungsproben und Reinheitsprüfung** werden analog der Berberinbisulfatprüfung ausgeführt. Beim Trocknen bei 105° darf 1 g Berberinhydrochlorid nicht mehr als 0,09 (theoretisch: 0,0884) g an Gewicht verlieren. Zumeist wird man etwas weniger Krystallwasser finden, als der Theorie entspricht (0,0788 bis 0,088 g), da das Präparat beim Lagern etwas Krystallwasser verliert. Bemerkt sei noch, daß Berberinhydrochlorid in Wasser schwerer löslich ist als Berberinbisulfat. Bei der Prüfung verwendet man deshalb an Stelle der 1 proz. Berberinhydrochloridlösung eine gesättigte wässrige Lösung des Präparates.

**Brucin.**

$C_{23}H_{26}O_4N_2$ . Molek.-Gew. 394,33.

$C_{23}H_{26}O_4N_2 + 2 H_2O$ . Molek.-Gew. 430,37.

$C_{23}H_{26}O_4N_2 + 4 H_2O$ . Molek.-Gew. 466,40.



Brucin kristallisiert mit 2 oder 4 Molekülen Wasser, je nachdem es aus mehr oder weniger wasserhaltigem Alkohol kristallisiert wird. Das ist bei der Prüfung, namentlich bei der quantitativen Bestimmung, zu berücksichtigen. Es sei ferner bemerkt, daß die Base mit 4  $H_2O$  schon beim Liegen an trockener Luft einen Teil ihres Wassers verliert. Vollkommen wasserfrei wird sie beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder beim Trocknen bei  $100^\circ$ .

**Eigenschaften.** Brucin bildet farblose Krystalle (Tafeln oder Nadeln), die sich in Wasser nur sehr schwer (1 : 320) mit alkalischer Reaktion lösen. Die Lösung schmeckt sehr bitter. In Alkohol und Chloroform ist Brucin leicht löslich, weniger in Äther. Brucinlösungen sind linksdrehend,  $\alpha_D^{20} - 80^\circ 1'$ . Wasserfreies Brucin schmilzt bei  $178^\circ$ . — In Salpetersäure oder salpetersäurehaltiger Schwefelsäure löst sich Brucin mit blutroter Farbe. Diese Farbe geht allmählich in Orange und Gelb über. Versetzt man die gelbe Lösung mit Zinnchlorürlösung oder farblosem Schwefelammonium, so färbt sie sich violett. — Chlorwasser färbt Brucinlösungen hellrot, besonders beim Erwärmen, Brom färbt alkoholische Brucinlösung vorübergehend violett. — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 460.

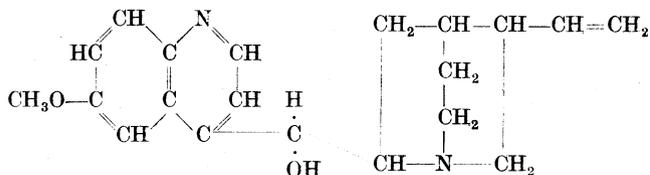
**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Brucin muß sich in 2 ccm Schwefelsäure ohne Färbung lösen. — 0,5 g Brucin dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Trocknet man 1 g Brucin bei  $100^\circ$ , so darf es nicht mehr als 0,1545 g an Gewicht verlieren. Verliert es 0,15 g, so liegt ein Brucin mit 4  $H_2O$  vor, verliert es 0,084 g, so liegt ein solches mit 2  $H_2O$  vor. Ein verwittertes Präparat wird entsprechend weniger Wasser abgeben.

**Quantitative Bestimmung.** Für die Bestimmung trocknet man 1 g Brucin bei  $100^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz. Davon löst man 0,5 g in 50 ccm Alkohol, gibt einige Tropfen Lackmoidlösung zu und titriert mit  $n/10$ -Salzsäure bis Rot. 1 ccm  $n/10$ -Salzsäure entspricht 0,0394 (log. = 0,59550 - 2) g wasserfreiem Brucin. Je nachdem ein Brucin mit 2 oder 4  $H_2O$  vorliegt, kann man auch 0,043 (log. = 0,63347 - 2) bzw. 0,0466 (log. = 0,66839 - 2) g in Rechnung bringen.

**Chinin.**

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ . Molek.-Gew. 324,31.

$C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3 H_2O$ . Molek.-Gew. 378,36.  
(85,71%  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ ; 14,29%  $H_2O$ .)



**Eigenschaften.** Chinin kommt meistens als Hydrat (mit 3  $H_2O$ ) in den Handel. Es ist ein weißes, krystallinisches, an der Luft verwitterndes, bitter schmeckendes Pulver, das bei  $57^\circ$  schmilzt. Es löst sich sehr schwer in Wasser (bei  $15^\circ$  etwa in 1670 Teilen), leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol und Petroläther (etwa 1 : 200). Die wässrige Lösung reagiert alkalisch. An der Luft verliert es einen Teil seines Krystallwassers, wird aber erst bei höherer Temperatur (bei  $100^\circ$ ) allmählich ganz wasserfrei. Über Schwefelsäure verliert es nur 2 Moleküle  $H_2O$ . — Das wasserfreie Chinin bildet (aus verdünntem Alkohol krystallisiert) glänzende Nadeln, die bei  $174,6^\circ$  schmelzen. Sie lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzol und Petroläther. In Äther löst es sich weniger als das Chininhydrat (Chinin etwa 1 : 25, Chininhydrat 1 : 1). Drehungsvermögen des Chinins:  $\alpha_{D_{16}} = -158^\circ 2'$ .

**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung des Chinins mit Schwefelsäure, so zeigt sie eine schöne blaue Fluorescenz, die noch in einer Verdünnung 1 : 100 000 zu erkennen ist. Salzsäure bewirkt sie nicht, hebt sie sogar auf. Löst man etwas Chinin in 2 ccm Wasser unter Zusatz von Salzsäure, gibt Chlorwasser und dann Ammoniakflüssigkeit im Überschuß zu, so entsteht eine intensiv grüne Färbung. — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, S. 461.

**Reinheitsprüfung.** 0,5 g Chinin sollen nach dem Verbrennen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Trocknet man 1 g Chinin bei  $100^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,143 g an Gewicht verlieren. — Löst man 0,1 g Chinin in 2 ccm Schwefelsäure, so darf sich die Mischung nicht färben. Es ist höchstens eine schwache gelbe Färbung zulässig. — In Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) muß sich Chinin farblos lösen (fremde Alkaloide). — Zur weiteren Prüfung führt man das Chinin in Chininsulfat über und prüft dieses in der unter Chininsulfat angegebenen Weise.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst 0,5 g Chinin in 50 ccm absolutem Alkohol, gibt einige Tropfen Lackmoidlösung zu und titriert mit  $\frac{n}{5}$ -Salzsäure auf Rot. 1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Salzsäure entspricht 0,06486 (log. = 0,81198 - 2) g Chinin bzw. 0,07567 (log. = 0,87892 - 2) g Chininhydrat.



beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Die kaltgesättigte Lösung des Chininsulfates darf keine Fluoreszenz zeigen und muß gegen Lackmuspapier neutral oder schwach alkalisch reagieren (Prüfung auf Chininbisulfat). — Die kaltgesättigte Lösung des Chininsulfates darf durch Silbernitratlösung nicht verändert (Chininhydrochlorid) und durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt (Salicylsäure) werden. — In konz. Schwefelsäure darf sich Chininsulfat höchstens mit schwach gelber Farbe lösen. In Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) muß sich Chininsulfat farblos lösen. Löst man 1 g Chininsulfat in 7 ccm einer Mischung von 2 Raumteilen Chloroform und 1 Raumteil absolutem Alkohol bei 40 bis 50°, so muß eine klare Lösung entstehen, die sich auch beim Erkalten nicht trübt (Zucker, organische Stoffe, fremde Alkaloide). — Auf fremde Chinaalkaloide prüft man (nach Kerner - Weller) in folgender Weise: Man übergießt 2 g bei 40 bis 50° vollständig verwittertes Chininsulfat mit 20 ccm Wasser und stellt die Mischung eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln in ein Wasserbad von 60 bis 65°. Hierauf kühlt man die Mischung auf 15° ab und läßt sie bei dieser Temperatur 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen, worauf man sie durch ein trockenes Leinwandstückchen abpreßt und die erhaltene Flüssigkeit durch ein kleines Filter filtriert. 5 ccm des 15° zeigenden Filtrates werden allmählich mit Ammoniakflüssigkeit (von 15° und dem spez. Gewicht 0,96) versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Zu dieser Auflösung sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit gebraucht werden. Bemerkt sei, daß das Deutsche Arzneibuch V. 1% Chinanebenalkaloide zuläßt. (Vgl. Apoth.-Ztg. 1903, 439; Pharmaz. Ztg. 1904, 939; 1909, 919 und Pharmaz. Monatshefte 1920, 3 u. 17.) Andere Methoden zur Prüfung auf Chinanebenalkaloide siehe Hielbig, Zeitschrift f. analyt. Chemie 28, 120; 1889; Koppeschaar, ebenda 24, 362; 1885; Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 243, 131; 1888.

Da eine Verunreinigung des Chininsulfates durch andere Chinabasen meistens aus Cinchonidin besteht, bei dessen Abwesenheit man sich für gewöhnlich auch die Prüfung auf andere Chinabasen schenken kann, so mögen hier noch zwei einfache Methoden wiedergegeben werden.

1. In einem geräumigen Reagensglase übergießt man 0,7 g Chininsulfat mit 20 Tropfen verdünnter Salzsäure und 7 ccm Wasser, gibt 7 ccm krystallisiertes, thiophenfreies Benzol zu und erwärmt im Wasserbade auf 60 bis 70°. Nach Zusatz von 3 ccm Ammoniakflüssigkeit wird die Mischung gut durchgeschüttelt, in einen kleinen Scheidetrichter gegossen und nach dem Absetzen der wässerigen Flüssigkeit diese abgelassen. Man läßt die Benzollösung etwa eine halbe Stunde bis zum Auskrystallisieren des Chinins stehen, filtriert durch ein trockenes Filter und läßt das Filtrat nochmals bis zum Krystallisieren stehen. Hat das zu prüfende Chininsulfat 1% Cinchonidin, so kann man nach 3 bis 4 Stunden neben dem etwa noch auskrystallisierenden Chinin (rhom-bische Krystalle) federartige Gruppen feiner Nadeln erkennen, wozu man sich am besten der Lupe bedient. War mehr Cinchonidin vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung dieser Nadeln schneller und reich-

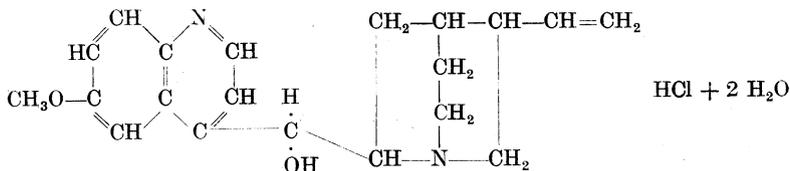
licher (bei 5% etwa in  $\frac{1}{2}$  Stunde), war weniger als 1% vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung erst bei langsamem Verdunsten der Lösung in einigen Tagen. Um Täuschungen zu vermeiden, ist es nötig, die Krystalle in der Flüssigkeit zu beobachten, da im oberen Teile des Reagensglases sich Krystalle beim Verdunsten des Benzols bilden können (Wood und Barret, Chemical News 48, 3).

2. Man löst 4 g Chininsulfat in 120 ccm siedendem Wasser und läßt die Lösung unter öfterem Umschütteln auf 50° erkalten. Hierauf filtriert man vom ausgeschiedenen Chininsulfat ab, dampft das Filtrat auf 10 ccm ein, bringt es in eine kleine Stöpselflasche und schüttelt es nach dem Erkalten mit 10 ccm Äther und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit. Nachdem das Ganze 24 Stunden lang an einem kühlen Orte gestanden, sammelt man die ausgeschiedenen cinchonidin- oder auch cinchonin-haltigen Chininkrystalle auf einem gewogenen Filter, wäscht mit wenig Äther und trocknet bei 100°. Sie dürfen nicht mehr als 0,12 g wiegen (vgl. Pharmaz. Ztg. 1919, 919).

Auf Chinidin prüft man in folgender Weise: Man löst 1 g Chininsulfat in 30 ccm siedendem Wasser, läßt erkalten und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit Kaliumjodidlösung und zur Vermeidung amorpher Ausscheidungen mit etwas Alkohol. Es soll hierbei keine oder doch nur eine minimale Ausscheidung von kristallisiertem Chininhydrojodid stattfinden. Ist dies aber der Fall, so sammelt man die Krystalle auf einem kleinen Filter, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet sie. Das Gewicht der so erhaltenen Krystalle entspricht annähernd der in 1 g Chininsulfat enthaltenen Menge Chinidinsulfat.

**Quantitative Bestimmung.** Nachdem man den Wassergehalt des Chininsulfates genau bestimmt hat, titriert man es in der oben angegebenen Weise unter Zuhilfenahme von Poiriers Blau mit  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge. 1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge entspricht 0,08908 (log. = 0,94978 - 2) g Chininsulfat + 8 H<sub>2</sub>O oder 0,07467 (log. = 0,87315 - 2) g wasserfreiem Chininsulfat.

### Chininhydrochlorid.



Molek.-Gew. 396,81. (81,71% C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; 9,21%<sub>3</sub>HCl; 9,08% H<sub>2</sub>O.)

**Eigenschaften.** Chininhydrochlorid bildet weiße, nadelförmige Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur kein Krystallwasser abgeben. Bei 100° verlieren sie das Wasser vollständig. Das Präparat löst sich in 34 Teilen Wasser und in 3 Teilen Weingeist zu neutral (oder schwach alkalisch) reagierenden Flüssigkeiten, die nicht fluorescieren.

**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung des Chininhydrochlorids mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt sie blaue Fluorescenz an. — Versetzt man 5 ccm der 0,5proz. wässrigen Lösung

mit 1 ccm Chlorwasser und dann mit einem Überschuß von Ammoniakflüssigkeit, so färbt sich die Mischung intensiv grün. — Die wässrige mit Salpetersäure versetzte Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag.

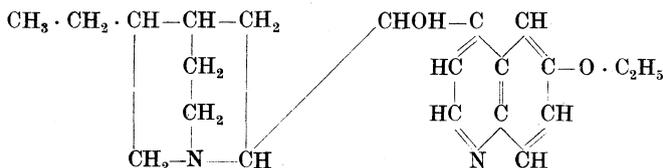
**Reinheitsprüfung.** 1 g Chininhydrochlorid darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — 0,05 g Chininhydrochlorid lösen sich in 1 ccm Schwefelsäure farblos oder nur mit blaßgelber Färbung. 0,05 g lösen sich auch in Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) farblos. — In 7 ccm einer Mischung von 2 Raumteilen Chloroform und 1 Raumteil absolutem Alkohol muß sich 1 g Chininhydrochlorid vollständig lösen (organische Stoffe, fremde Alkaloide). — Die wässrige Lösung des Chininhydrochlorids 1 : 50 soll durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt werden (Bariumchlorid); sie soll durch Bariumnitratlösung nur sehr wenig getrübt werden (Chininsulfat). — Trocknet man 1 g Chininhydrochlorid bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,091 g an Gewicht verlieren. Schneller orientiert man sich über den Krystallwassergehalt des Präparates durch titrimetrische Bestimmung. Zu diesem Zweck gibt man in eine Glasstöpselflasche von 150 ccm Rauminhalt 100 ccm absoluten Alkohol und einige Tropfen einer 1 proz. wässrigen Lösung von Poiriers Blau und läßt tropfenweise  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge zufließen, bis die blaue Farbe in Rot umschlägt und auch beim Schütteln der verschlossenen Flasche nicht mehr wieder erscheint. Auf Zusatz von 1 g Chininhydrochlorid wird die Mischung wieder blau. Bis zum Eintritt der roten Färbung sollen mehr als 12,6 cm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge erforderlich sein, wenn das Präparat nicht mehr als 9% Wasser enthält. Mit der Wasserbestimmung kann man die

**Quantitative Bestimmung** verbinden. Man titriert deshalb bis zum Umschlag in Rot aus und berechnet für 1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge 0,07936 (log. = 0,89960 — 2) g  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl + 2 H_2O$  oder 0,07216 (log. = 0,85830 — 2) g  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$  oder 0,06586 (log. = 0,81862 — 2) g  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ .

**Anmerkung.** Andere Chininsalze können in analoger Weise wie Chininsulfat oder Chininhydrochlorid geprüft werden. Es sollen hier nur noch kurz einige Cupreinderivate, die wichtigsten der sog. „Morgenrothschen Chininabkömmlinge“ berücksichtigt werden, die in den letzten Jahren unter den Namen „Optochin, Eucupin und Vuzin“ in den Arzneischatz eingeführt wurden (vgl. Meßner, Zeitschr. f. angew. Chemie 32, Aufsatzteil, S. 381; 1919).

### Optochin.

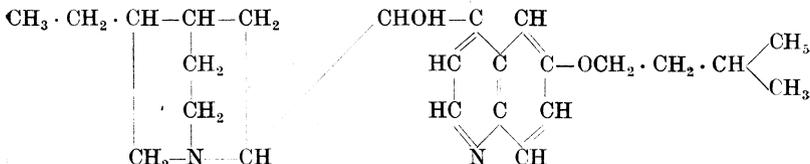
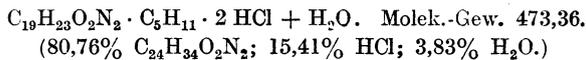
$C_{19}H_{23}O_2N_2 \cdot C_2H_5 \cdot HCl$ . Molek.-Gew. 376,82.  
(90,32%  $C_{21}H_{28}O_2N_2$ ; 9,68% HCl.)



Optochin (-hydrochlorid) oder Äthylhydrocupreinhydrochlorid bildet ein weißes, krystallinisches Pulver von stark bitterem Geschmack, das sich in Wasser (1 : 2) mit neutraler oder ganz schwach alkalischer Reaktion löst. Auch in Alkohol ist es leicht (1 : 5) löslich, fast unlöslich hingegen in Äther und Chloroform.

**Erkennungsproben und Reinheitsprüfung.** Löst man 1 g Optochinhydrochlorid in 10 ccm Wasser und gibt 2 g Natriumcarbonatlösung zu, so erhält man einen weißen Niederschlag, der beim Schütteln mit 50 ccm Äther in diesen übergeht. Beim Verdunsten des Äthers erhält man die freie Base in amorpher Gestalt, die nach dem Verreiben ein weißes bis gelbliches, in Wasser fast unlösliches, in Alkohol, Äther und Chloroform sowie in verdünnten Säuren lösliches Pulver darstellt. — Gibt man zu 5 ccm einer 0,5 proz. wässrigen Lösung von Optochinhydrochlorid 1 ccm Chlorwasser und dann überschüssige Ammoniakflüssigkeit, so entsteht eine grüne Färbung (Thalleiochinreaktion). — Löst man 0,05 g Optochinhydrochlorid in 6 ccm Alkohol (90 proz.) und gibt nach Zusatz von 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure einige Tropfen de Vrijs Reagens (vgl. Mercks Reag.-Verz. 1916, 430) zu, so bildet sich kein Niederschlag (Unterschied von Hydrochinin, das unter gleichen Bedingungen einen dunkelroten Niederschlag liefert). — Löst man 0,025 g Optochinbase in 5 ccm Wasser und 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine blau fluoreszierende Flüssigkeit. Versetzt man sie mit 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so soll wenigstens 1 Minute lang die violette Färbung bestehen bleiben. — In 1 ccm Schwefelsäure oder 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) dürfen sich 0,05 g Optochinbase oder Optochinhydrochlorid nur mit grünlichgelber Färbung lösen. — Beim Trocknen bei 100° darf Optochinhydrochlorid kaum an Gewicht verlieren. — Beim Verbrennen darf 1 g Optochinhydrochlorid nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Die wässrige Lösung des Optochinhydrochlorids 1 : 100 zeige keine Fluoreszenz.

### Eucupin.

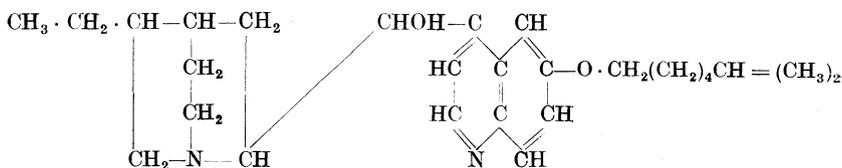
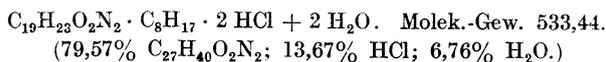


Eucupin.

Eucupinbiihydrochlorid oder Isoamyhydrocupreinbiihydrochlorid bildet ein weißes, krystallinisches Pulver (feine farblose Nadeln) von bitterem und kratzendem Geschmack, das sich in Wasser (etwa 1 : 15) mit saurer Reaktion löst. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, fast unlöslich hingegen in Äther und Chloroform.

**Erkennungsproben und Reinheitsprüfung.** Löst man 1 g Eucupinhydrochlorid in 10 ccm Wasser und gibt 3 ccm Natriumcarbonatlösung zu, so erhält man einen weißen Niederschlag, der sich beim Schütteln mit 50 ccm Äther in diesem löst. Beim Verdunsten des Äthers erhält man die freie Eucupinbase, einen in Wasser unlöslichen und deshalb so gut wie geschmacklosen Körper. Die Base löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißen fetten Ölen. — Eucupinhydrochlorid gibt wie Optochin die Thalleiochinreaktion. — Löst man 0,025 g Eucupinhydrochlorid in 5 ccm Wasser und gibt 3 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) zu, so darf sich die Mischung nicht vor Ablauf einer Minute entfärben. — Von Schwefelsäure wird Eucupinbase nur mit schwach grünlichgelber Farbe gelöst, ebenso Eucupinhydrochlorid. — Zerreibt man 0,05 g Eucupinbase mit 1 ccm Salpetersäure, so geht das Eucupin in eine schmierige Masse über, die Säure nimmt bläuliche Fluoreszenz, aber keine Färbung an. — Trocknet man 1 g Eucupinhydrochlorid bei 100°, so soll es nicht mehr als 0,045 g (theoretisch: 0,0383 g) an Gewicht einbüßen. — Verbrennt man 1 g Eucupinhydrochlorid, so darf es nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

### Vuzin.



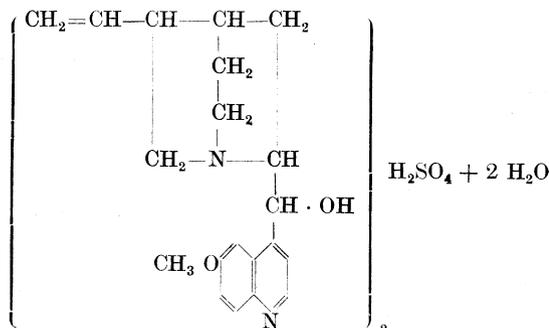
Vuzin.

Vuzin(-bihydrochlorid) oder Isooctylhydrocupreinbihydrochlorid bildet ein weißes, krystallinisches Pulver (feine farblose Nadeln), das auf der Zunge eine schwache, anhaltende Anästhesie auslöst. Es löst sich in Wasser, besonders in der Wärme, in Alkohol und Chloroform, nur sehr wenig hingegen in Äther und Petroläther. Die wässrige Lösung reagiert sauer.

**Erkennungsproben und Reinheitsprüfung.** Vuzin gibt wie Optochin die Thalleiochinreaktion. — Kocht man 0,05 g Vuzin mit 2 ccm Schwefelsäure (1,11), so erhält man eine klare, geruchlose Lösung, die nach Zusatz von 2 ccm konz. Schwefelsäure (1,84) bei erneutem Erwärmen einen starken Geruch nach Caprylalkohol entwickelt (Vierteljahrsschr. f. Pharm. 14, 88; 1917). — Versetzt man eine Lösung von 0,025 g Vuzin in 5 ccm Wasser mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 3 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Innerhalb einer Minute soll sich dieser nicht braun färben. — Von Schwefelsäure wird Vuzin nur mit schwach grünlichgelber Färbung gelöst. — Verreibt man 0,05 g Vuzin mit 1 ccm Salpeter-

säure (spez. Gew. 1,15), so darf die Säure eine blaue Fluoreszenz, aber keine Färbung annehmen. Das Vuzin nimmt hierbei eine schmierige Beschaffenheit an. — Den Wassergehalt des Vuzins bestimmt man am besten durch Titration mittels  $\frac{1}{5}$ -Kalilauge und Poiriers Blau, wie bei Chininsulfat angegeben. Bei Verwendung von 1 g Vuzin sind bei richtigem Wassergehalt theoretisch 18,74 ccm  $\frac{1}{5}$ -Kalilauge zur Sättigung erforderlich. — Verbrennt man 1 g Vuzin, so darf es nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

## Chinidinsulfat.



Molek.-Gew. 782,73. (82,87%  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ ; 12,53%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4,60%  $\text{H}_2\text{O}$ .)

**Eigenschaften.** Chinidinsulfat (Conchininsulfat) bildet weiße, glänzende Nadeln von bitterem Geschmack, die an der Luft nicht verwitern und erst beim Erhitzen ihr Krystallwasser vollkommen verlieren. Es löst sich schwer in kaltem Wasser (etwa 1 : 100), leichter in Alkohol und Chloroform (1 : 20); in Äther ist es sehr wenig löslich. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral.

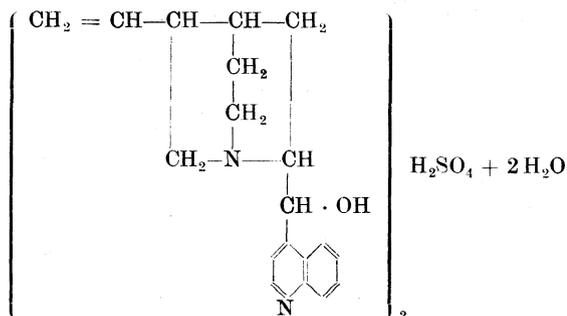
**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung (1 : 100) nimmt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure blaue Fluoreszenz an. — Versetzt man 5 ccm der wässrigen Lösung mit 1 ccm Chlorwasser und dann mit Ammoniakflüssigkeit im Überschuß, so erhält man eine grüne Mischung. — Man löst 0,1 g Chinidinsulfat in 10 ccm Wasser, säuert mit 1 Tropfen 5proz. Salzsäure an und gibt 10 ccm 5proz. Dinatriumphosphatlösung zu. Es entsteht keine Ausscheidung (Unterschied von Chininsulfat, das unter gleichen Bedingungen sofort einen reichlichen Niederschlag gibt). — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 461.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Chinidinsulfat darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Trocknet man 1 g Chinidinsulfat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf der Gewichtsverlust nicht mehr als 0,047 g betragen. — 0,05 g Chinidinsulfat müssen sich in 1 ccm Schwefelsäure farblos oder doch nur mit blaßgelber Färbung lösen. Ebenso müssen sich 0,05 g Chinidinsulfat in 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) farblos lösen (organische Stoffe, fremde Alkaloide). — 1 g Chinidinsulfat muß sich in 10 ccm siedendem Chloroform vollkommen klar auflösen. Auch bei gewöhnlicher Temperatur muß sich 1 g in 20 ccm

Chloroform allmählich klar lösen (Chinin, Cinchonin). — Löst man 1 g Chinidinsulfat unter Zusatz der nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure in 10 ccm Wasser, gibt Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion zu und schüttelt die Mischung mit 10 ccm Äther, so löst sich das ausgeschiedene Alkaloid vollkommen im Äther. Eine ungelöste Ausscheidung an der Berührungsfläche von Äther und Wasser zeigt Cinchonin oder Cinchonidin an. — Die wässrige, mit Salpetersäure versetzte Lösung des Chinidinsulfates (1 : 100) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (Chinidinhydrochlorid).

**Quantitative Bestimmung.** Die titrimetrische Bestimmung des Chinidinsulfates führt man in derselben Weise aus, wie bei Chininsulfat beschrieben. 1 ccm  $\frac{1}{5}$ -Kalilauge entspricht 0,07827 (log. = 0,89360 — 2) g Chinidinsulfat + 2 H<sub>2</sub>O. Auch die Wasserbestimmung kann in analoger Weise wie beim Chininsulfat titrimetrisch ausgeführt werden.

### Cinchoninsulfat.



Molek.-Gew. 722,70. (81,45% C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>; 13,57% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4,98% H<sub>2</sub>O.)

**Eigenschaften.** Cinchoninsulfat bildet weiße, glänzende, bitter-schmeckende, monokline Prismen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen auf 100° ihr Krystallwasser vollkommen verlieren. Es löst sich schwer in kaltem Wasser (etwa 1 : 65), leicht in heißem Wasser und in Alkohol, in Äther ist es fast unlöslich. In Chloroform ist es schwer löslich und quillt darin gallertartig auf. Die wässrige Lösung reagiert neutral oder schwach alkalisch. Sie ist optisch rechtsdrehend. (Für Cinchonin in alkoholischer Lösung ist  $\alpha_D = + 223^\circ 3'$ .)

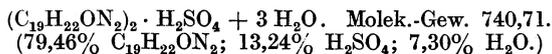
**Erkennungsproben.** Das wasserfreie Cinchoninsulfat schmilzt bei 198 bis 199°. — Versetzt man die Lösung von 0,1 g Cinchoninsulfat in 10 ccm Wasser mit 3 Tropfen einer 5 proz. Dinatriumphosphatlösung, so entsteht nicht sofort, aber im Laufe einer halben Minute eine weiße Ausscheidung (Unterschied von Chinin, Chinidin und Cinchonidin; vgl. Mercks Reag.-Verz. 1916, 277). — Andere Erkennungsproben siehe ebenda S. 461. — Die wässrige Lösung des Cinchoninsulfates gibt mit Bariumchlorid einen in Säuren unlöslichen weißen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Versetzt man die wässrige Lösung des Cinchoninsulfates (0,1 : 100) mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so darf keine oder doch nur eine geringe Fluoreszenz auftreten (Chinin,

Chinidin). — Eine Lösung von 0,025 g Cinchoninsulfat in 5 ccm Chlorwasser darf auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit keine grüne Färbung geben (Chinin, Chinidin). — In 16 Teilen Chloroform sollen sich 0,2 g Cinchoninsulfat fast vollständig lösen. — Mit Schwefelsäure oder Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) darf sich Cinchoninsulfat höchstens schwach gelb färben (organische Stoffe, fremde Alkaloide). — 1 g Cinchoninsulfat darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Trocknet man 1 g Cinchoninsulfat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,075 g Gewichtsverlust erleiden.

**Quantitative Bestimmung.** Man bestimmt Cinchoninsulfat mit Hilfe von Poiriers Blau und  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge in analoger Weise, wie bei Chininsulfat angegeben. 1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge entspricht 0,05886 g Cinchonin oder 0,06867 (log. = 0,83677 - 2) g wasserfreiem Cinchoninsulfat oder 0,07227 (log. = 0,85896 - 2) g Cinchoninsulfat + 2 H<sub>2</sub>O.

### Cinchonidinsulfat.



**Eigenschaften.** Cinchonidinsulfat bildet farblose Prismen, die sich schwer in kaltem Wasser (etwa 1 : 100), leicht in siedendem Wasser (etwa 1 : 5) lösen. Die Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral oder schwach alkalisch, sie schmeckt bitter. In Alkohol ist Cinchonidinsulfat schwer löslich (etwa 1 : 70), noch schwerer in Chloroform (1 : 1000). In Äther ist es fast unlöslich. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser vollständig. Es ist optisch linksdrehend. (Für Cinchonidin ist  $\alpha_{D17} = -108^\circ$ .) Bemerkt sei, daß Cinchonidinsulfat auch mit 6 H<sub>2</sub>O oder 2 H<sub>2</sub>O krystallisieren kann, je nachdem es aus Wasser oder Alkohol krystallisiert.

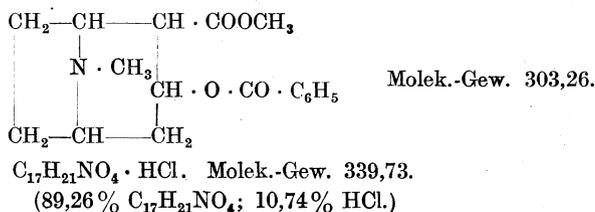
**Erkennungsproben.** Trocknet man Cinchonidinsulfat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so schmilzt das so erhaltene wasserfreie Salz bei 215°. — Versetzt man die wässrige Lösung des Cinchonidinsulfates mit Natriumcarbonatlösung, schüttelt mit Chloroform und verdunstet das Lösungsmittel, so erhält man die freie Base, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 206° schmilzt. — Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Cinchonidinsulfat in 10 ccm Wasser mit 3 Tropfen 5 proz. Dinatriumphosphatlösung, so bleibt die Mischung klar (Unterschied von Cinchoninsulfat). — Gibt man zur wässrigen Lösung des Cinchoninsulfates Bariumchloridlösung, so entsteht ein weißer, in Säuren unlöslicher Niederschlag. — Die kaltgesättigte wässrige Lösung des Cinchonidinsulfates gibt mit Kalium-Natriumtartratlösung einen weißen krystallinischen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Die kaltgesättigte wässrige Lösung des Cinchonidinsulfates darf auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure keine Fluorescenz zeigen. 1 ccm davon darf nach Zusatz von 5 ccm Chlorwasser und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit keine Grünfärbung erkennen lassen (Chinin, Chinidin). — 1 g Cinchonidinsulfat soll sich in 7 ccm einer Mischung von 2 Raumteilen Chloroform

und 1 Raumteil absolutem Alkohol klar lösen. Man digeriert 1 g Cinchonidinsulfat bei 60° mit 40 ccm Wasser, gibt 3 g Kalium-Natriumtartrat zu und läßt die Mischung unter öfterem Umschütteln erkalten. Nach einstündigem Stehen filtriert man (bei 15°) und gibt zur einen Hälfte des Filtrates 1 Tropfen Ammoniakflüssigkeit (10% NH<sub>3</sub>). Es darf keine oder doch nur minimale Trübung auftreten (Chinidin-, Cinchoninsulfat). Den anderen Teil des Filtrates versetzt man mit 0,5 g Kaliumjodid. Eine Ausscheidung würde Chinidinsulfat anzeigen. — Löst man 1 g Cinchonidinsulfat in 40 ccm Wasser, gibt einen Überschuß von Kalium-Natriumtartratlösung (60%) zu und filtriert nach 24 Stunden von dem gebildeten Cinchonidintartrat ab, so soll das Filtrat auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden (Prüfung des Französischen Arzneibuches auf Chinidin und Cinchonin). — Mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) darf sich Cinchonidinsulfat höchstens schwach gelb färben (organische Stoffe, fremde Alkaloide). — Trocknet man 1 g Cinchonidinsulfat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,075 g an Gewicht verlieren. (Das Französische Arzneibuch verlangt ein Cinchonidinsulfat mit 6 H<sub>2</sub>O, entsprechend 13,6 % Wasser.) — Beim Verbrennen soll 1 g Cinchonidinsulfat nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

**Quantitative Bestimmung.** Man bestimmt Cinchonidinsulfat in analoger Weise wie Chininsulfat (siehe dieses). 1 ccm <sup>n</sup>/<sub>5</sub>-Kalilauge entspricht 0,05886 (log. = 0,76982 - 2) g Cinchonidin oder 0,06867 (log. = 0,83677 - 2) g wasserfreiem Cinchonidinsulfat oder 0,07407 (log. = 0,86964) g Cinchonidinsulfat + 3 H<sub>2</sub>O.

#### Cocain und Cocainhydrochlorid.



Das Cocainhydrochlorid bildet farblose, durchscheinende, geruchlose Krystalle. Nach dem Deutschen Arzneibuch V. soll Cocainhydrochlorid bei 183° schmelzen. Dazu ist zu bemerken, daß der Schmelzpunkt des Cocainhydrochlorids mit dem Zersetzungspunkt zusammenfällt, von der Art des Erhitzens sehr abhängig und aus diesem Grunde für die Identifizierung kaum verwertbar ist. 1 g Cocainhydrochlorid löst sich in 0,4 ccm Wasser, 3,2 ccm Alkohol und 12,5 ccm Chloroform. Die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht, schmecken bitter, rufen auf der Zunge vorübergehende Unempfindlichkeit hervor und drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Die Base schmilzt bei 98°; 1 g Cocain löst sich in ca. 700 ccm Wasser, 6 bis 7 ccm Alkohol, 1 ccm Chloroform und 3 bis 4 ccm Äther.

**Erkennungsproben.** In der wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Cocainhydrochlorids (1 : 100) ruft Quecksilberchloridlösung einen weißen, Jodlösung einen braunen und Kalilauge einen weißen, in Alkohol und in Äther leicht löslichen Niederschlag hervor.

Erhitzt man 0,1 g Cocainhydrochlorid mit 1 ccm konz. Schwefelsäure 5 Minuten lang auf etwa 100°, so macht sich nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm Wasser der Geruch des Benzoesäuremethylesters bemerkbar. Beim Erkalten erfolgt reichliche krystallinische Ausscheidung von Benzoesäure.

Eine Verreibung von gleichen Teilen Cocainhydrochlorid und Quecksilberchlorür schwärzt sich beim Befeuchten mit verdünntem Alkohol infolge Abscheidung von Quecksilber.

Wird die Lösung von 0,05 g Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser mit 5 Tropfen Chromsäurelösung (3proz.) versetzt, so entsteht durch jeden Tropfen ein gelber Niederschlag, der sich jedoch beim Umschwenken der Mischung wieder löst; auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure (25proz.) findet dauernde Ausscheidung von Cocainchromat statt.

Wird die Lösung von 0,05 g Cocainhydrochlorid in 2,5 ccm Wasser mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) versetzt (nicht schütteln!), so erfolgt Ausscheidung violett gefärbter Kryställchen von Cocainpermanganat.

**Mikrochemischer Nachweis.** Der mikrochemische Nachweis erfolgt am besten mit Goldchlorid-Bromnatrium oder mit Platinchlorid; mit ersterem Reagens sind noch 0,04 mg, mit letzterem 0,2 mg nachweisbar. Nach Grutterink (Zeitschr. f. analyt. Chemie 51, 208; 1912) gibt Cocain mit  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure eine gut krystallisierende Verbindung, welche für die mikrochemische Erkennung herangezogen werden kann. Diese Reaktion ist allerdings viel weniger empfindlich, als die zuerst genannten, sie hat aber neben diesen Bedeutung, weil sie mit Tropicocain nicht eintritt. Auch die Reaktion des Cocains mit Kaliumpermanganat kann nach Wasicky (Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereines 57, 7; 1919) mikrochemisch verwertet werden. Nach den Angaben des Autors kann auch der Nachweis der Benzoylgruppe im Cocain auf dem Objektträger geführt werden, und ferner ist die Anwesenheit von Tropicocain mit Chromsäurelösung mikrochemisch leicht festzustellen.

**Reinheitsprüfung.** Nach dem Deutschen Arzneibuch V. muß 0,1 g Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, eine Flüssigkeit liefern, welche durch 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) violett gefärbt wird. Bei Ausschluß von Staub darf diese Färbung im Laufe einer halben Stunde kaum eine Abnahme zeigen (Cinnamylecgonin und andere oxydable organische Verunreinigungen). Die reinsten Präparate halten jedoch folgende, erheblich strengere Prüfung aus: Löst man 0,1 g Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser und gibt einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) hinzu, so darf die Rotfärbung der Lösung innerhalb 15 Minuten nicht abnehmen. Als Vergleichsflüssigkeit benutzt man eine Mischung von 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung und 5 ccm Wasser. Bemerk

wird, daß die Gläser, welche für diese Prüfung verwendet werden, sorgfältigst zu reinigen sind.

Wird die Lösung von 0,1 g Cocainhydrochlorid in 80 ccm Wasser mit 2 ccm eines Gemisches von 1 Teil Ammoniaklösung und 9 Teilen Wasser ohne Schütteln vorsichtig gemischt, so darf bei ruhigem Stehen innerhalb einer Stunde keine Trübung entstehen. Werden alsdann die Wandungen des Glases mit einem Glasstab unter zeitweiligem, kräftigem Umschütteln gerieben, so muß sich das Cocain flockig-krystallinisch ausscheiden, während die Flüssigkeit selbst vollkommen klar bleiben muß (MacLagan-Probe; Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 260). Diese Prüfung bezweckt den Nachweis von fremden Cocabasen, vor allem des sehr giftigen Isatropylcocains. Eine nach dem Ammoniakzusatz innerhalb der vorgeschriebenen Stunde eintretende milchige Trübung würde eine Verunreinigung durch Isatropylcocain anzeigen.

Je 0,1 g Cocainhydrochlorid muß sich in 1 ccm konz. Schwefelsäure und 1 ccm Salpetersäure ohne Färbung lösen (fremde Alkaloide und andere organische Verunreinigungen).

Beim Trocknen bei 100° darf Cocainhydrochlorid kaum an Gewicht verlieren. Der nach dem Verbrennen verbleibende Rückstand darf höchstens 0,1% betragen.

B. Merk macht Angaben über den Nachweis von Anästhesin im Cocain (Zeitschr. f. analyt. Chemie 47, 448; 1908). Das in Wasser schwer lösliche Anästhesin ist in Lösungen von Cocainhydrochlorid erheblich leichter löslich. Zum Nachweis des Anästhesins diazotiert man das zu untersuchende Alkaloidsalz und behandelt hierauf mit alkalischer Resorcinlösung; bei Gegenwart von Anästhesin bildet sich ein braunroter Farbstoff (siehe S. 1077). Über die Unterscheidung der salzsauren Salze von Cocain,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eucain hat Eigel (Deutsch-amerik. Apoth.-Ztg. 24, 109 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 47, 448; 1908) Versuche angestellt. Die drei Alkaloidsalze verhalten sich gegen Reagenzien in folgender Weise: 10 ccm einer 0,1 proz. Lösung von  $\alpha$ -Eucain geben mit einem Tropfen Ammoniaklösung einen weißen Niederschlag, während Cocain und  $\beta$ -Eucain bei gleicher Konzentration keine Reaktion geben. 1 Tropfen einer 1 proz. Lösung von  $\alpha$ -Eucain gibt mit 1 Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 10) nach einigen Minuten Krystalle von  $\alpha$ -Eucainhydrojodid. Cocain und  $\beta$ -Eucain verhalten sich unter denselben Verhältnissen indifferent. Fügt man zu einem Tropfen einer 1 proz. Lösung von  $\alpha$ -Eucain oder Cocainhydrochlorid einen Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 20), so entsteht ein weißer Niederschlag.  $\beta$ -Eucain gibt hierbei keine Reaktion.

Scherbatschew (Apoth.-Ztg. 27, 441; 1912) empfiehlt zur Unterscheidung des Cocains von anderen, dasselbe ersetzenden Stoffen (Stovain,  $\beta$ -Eucain, Nirvanin, Alypin, Holocain, Novocain) folgende Reagenzien: 1. Ammoniaklösung 10 proz., 2. Kalilauge 10 proz., 3. gesättigte wässrige Lösung von Natriumbicarbonat. Man bringt mit einem Glasstabe 3 Tropfen der zu untersuchenden Lösung getrennt auf einen Objektträger und zu jedem Tropfen einen Tropfen der angeführten Reagenzien. Die Resultate sind die folgenden:

	Ammoniaklösung 10proz.	Kalilauge 10proz.	Gesättigte Natrium- bicarbonatlösung
Stovain . . .	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag
$\beta$ -Eucain . .	—	schwacher Nieder- schlag	—
Nirvanin . . .	Niederschlag	Niederschlag löst sich im Überschuß des Reagenses	Niederschlag
Alypin . . .	Niederschlag	Niederschlag	—
Holocain . . .	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag
Novocain . . .	—	Niederschlag	—

Im Laufe der letzten Jahre sind unter Nachahmung der Etiketten, des Siegels und der Verpackung erster Firmen grobe Verfälschungen von Cocainhydrochlorid im Handel aufgetaucht, die ganz oder teilweise aus Acetanilid, Natriumsalicylat, kleinkristallinischer Borsäure bestanden. Verschiedene „Originalpackungen“ enthielten ausschließlich Kochsalz, Magnesiumsulfat oder dergleichen. Eine gründliche Untersuchung dieses Präparates ist daher dringend geboten.

**Gehaltsbestimmung.** Cocainhydrochlorid kann in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Poiriers Blau als Indikator mit Lauge titriert werden.

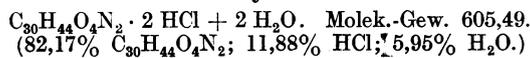
1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge = 0,06795 (log. = 0,83219 — 2) g Cocainhydrochlorid.

Nach Garsed und Collie (Chem. News 83, 222 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 41, 636; 1902) kann Cocain jodometrisch bestimmt werden. Die ca. 1 proz. Lösung eines Cocainsalzes wird mit einem Überschuß von  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung versetzt, wobei sich unlösliches Dijodococainhydrojodid  $C_{17}H_{21}NO_4HJ \cdot J_2$  ausscheidet. Der Jodüberschuß wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Die Anwesenheit von Ecgonin beeinträchtigt die Bestimmung nicht, da es eine lösliche Jodverbindung liefert. Dagegen wirkt Benzoyllecgonin sehr störend. Da Ecgonin und Benzoyllecgonin in Äther und Ligroin unlöslich sind, während Cocain von diesen Lösungsmitteln gelöst wird, so läßt sich auf diese Weise leicht eine Trennung bewirken.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Cocains ist auch von Heiduschka und Wolf (Pharmaz. Zentralh. 61, 362; 1920) angegeben worden. Cocain zerfällt beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien in Ecgonin, Benzoessäure und Methylalkohol. Die Menge des letzteren wird durch Oxydation mit Chromsäure zu Kohlensäure ermittelt. Siehe auch den Artikel „Methylalkohol“ S. 841.

Über die Bestimmung der Alkaloide im Rohcocain siehe Garsed (Pharm. Journ. 71, 784 durch Chem. Zentralbl. 1904, I, 761).

### Emetinhydrochlorid.



**Eigenschaften.** Emetinhydrochlorid bildet ein weißes, am Licht leicht gelblich werdendes kristallinisches Pulver, das sich in Wasser und Alko-

hol leicht mit neutraler Reaktion löst. In Äther und Chloroform ist es sehr wenig löslich.

**Erkennungsproben.** Aus der wässerigen Lösung des Emetinhydrochlorids fällt Natronlauge einen weißen Niederschlag von Emetin, der sich in Äther vollkommen klar löst. — Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Kaliumjodidlösung eine weiße, mit Goldchloridlösung eine dunkelgelbe, mit Platinchlorid eine hellgelbe und mit Quecksilberjodid-jodkalium (Meyers Reagens) eine weiße Fällung. — Übergießt man eine kleine Menge Emetinhydrochlorid mit einigen Kubikzentimetern einer frisch bereiteten Lösung von 0,1 g Natriummolybdat in 10 ccm konz. Schwefelsäure (Fröhdes Reagens), so tritt Grünfärbung ein. — Die schwach gelbliche Lösung des Emetinhydrochlorids in Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) orange-gelb. — Formalinschwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Emetin grün, nach Verlauf einiger Stunden gelb (Cephaelin färbt sofort gelb). — Emetin wird durch Mercuriacetatlösung oder Millons Reagens kaum verändert oder nur schwach gelblich gefärbt. (Cephaelin erzeugt mit diesen Reagenzien eine vorübergehende Violettfärbung, die allmählich in Braun übergeht.) Vgl. Lowin, Jahresber. d. Pharmazie **1903**, 315. — Gibt man zur wässerigen, mit Salpetersäure versetzten Lösung von Emetinhydrochlorid Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag. — (Vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandlungen Nr. 17, S. 4 bis 8.)

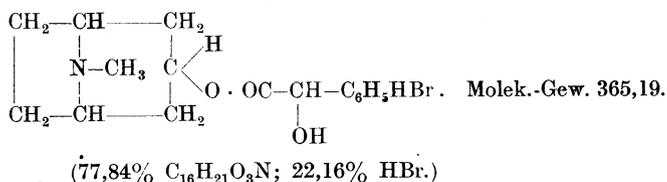
**Reinheitsprüfung.** Die Lösung von 0,5 g Emetinhydrochlorid in 10 ccm Wasser soll klar und farblos sein und gegen Lackmuspapier neutral oder doch nur ganz schwach sauer reagieren. — Je 5 ccm dieser Lösung dürfen weder durch Bariumchloridlösung verändert, noch durch Schwefelwasserstoffwasser gefärbt oder getrübt werden. — 0,1 g Emetinhydrochlorid wird in 5 ccm Wasser in einem Scheidetrichter gelöst und mit 5 ccm n-Kalilauge versetzt. Man schüttelt diese Mischung dreimal mit je 20 ccm Äther aus, säuert die alkalische wässrige Lösung mit 6 ccm n-Salzsäure an, macht mit 5 bis 6 Tropfen Ammoniakflüssigkeit alkalisch und schüttelt abermals mit 20 ccm Äther aus. Nun läßt man die wässrige Lösung ab, wäscht den Äther mit etwas Wasser nach und verdampft ihn auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme. Den Rückstand übergießt man mit 5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0,1 g Natriummolybdat in 10 ccm Schwefelsäure. Es darf keine violette, sondern nur eine gelbgrüne Färbung auftreten (Cephaelin). — Versetzt man die Lösung des Emetinhydrochlorids (1 : 50) mit Jod-säure- und Stärkelösung, so darf keine Blaufärbung eintreten (Psychotrin). Vgl. Jahresber. der Pharmazie **1903**, 346. — Verbrennt man 0,5 g Emetinhydrochlorid, so darf nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterbleiben.

**Quantitative Bestimmung.** 1 g Emetinhydrochlorid titriert man unter Zuhilfenahme von Poiriers Blau in alkoholischer Lösung in analoger Weise, wie bei Chininsulfat beschrieben, mit  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge. 1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge entspricht 0,06055 (log. = 0,78211 — 2) g Emetinhydrochlorid oder 0,05693 (log. = 0,75534 — 2) g wasserfreiem Emetin-

hydrochlorid. Das Präparat soll mindestens 92% wasserfreies Emetinhydrochlorid enthalten, d. h. es soll der angegebenen Formel entsprechend nicht mehr als 2 H<sub>2</sub>O im Molekül aufweisen.

Eine etwa gewünschte quantitative Bestimmung des Cephaelins im Emetinhydrochlorid kann man nach Ewe (Amer. Journ. Pharm. 91, 275; 1919) in folgender Weise ausführen: Man löst 0,6 g Emetinhydrochlorid in 30 ccm Wasser, gibt 18 ccm Natronlauge (5% NaOH) zu und schüttelt die Mischung fünfmal mit Äther aus (insgesamt mit 60 ccm Äther), bis 1 ccm des Äthers nach dem Verdunsten kein Alkaloid mehr aufweist, d. h. bis der Verdampfungsrückstand von 1 ccm Äther, mit 1 Tropfen Salzsäure versetzt, auf Zusatz von Jodjodkaliumlösung nicht mehr getrübt wird. Man säuert alsdann die wässrige Lösung mit Schwefelsäure an, alkalisieret mit Ammoniakflüssigkeit und schüttelt mit zweimal 30 ccm Äther aus. Die vereinigten filtrierten, ätherischen Lösungen des Cephaelins werden zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### Homatropinhydrobromid.



**Eigenschaften.** Das Bromhydrat des Homatropins (Oxytoluyltropins) bildet ein weißes, krystallinisches, geruchloses Pulver, das gegen 214° schmilzt. Es löst sich leicht in Wasser (1 : 4), schwerer in Alkohol, fast unlöslich ist es in Äther und Chloroform. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral. Sie ist optisch inaktiv.

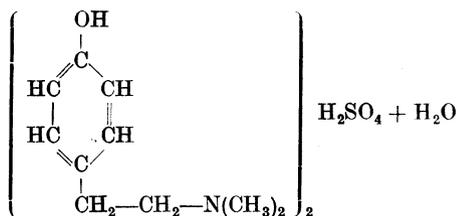
**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung des Homatropinhydrobromids (1 : 20) mit Natronlauge, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich im Überschuß der Natronlauge wieder löst. — Quecksilberchloridlösung bewirkt in derselben Lösung eine weiße, Silbernitrat eine gelbliche, Jodlösung eine braune Fällung. — Platinchlorid- und Gerbsäurelösung bewirken in der schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung keine Ausscheidung. — Bringt man 0,01 g Homatropinhydrobromid mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbad zur Trockne, so erhält man einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, der nach dem Erkalten, mit alkoholischer Kalilauge übergossen, keine violette Färbung (Atropin), sondern eine rotgelbe Färbung liefert. — Versetzt man die wässrige Lösung vorsichtig mit Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform, so färbt sich dieses gelb.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Homatropinhydrobromid darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Beim Trocknen über Schwefelsäure darf Homatropinhydrobromid nicht an

Gewicht verlieren. — In konz. Schwefelsäure soll sich das Präparat ohne Färbung lösen. Erst beim Erwärmen tritt Braunfärbung auf. — Schüttelt man die mit Natriumcarbonat versetzte wässrige Lösung des Homatropinhydrobromids mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung der Base mit geglühtem Kaliumcarbonat und bringt sie auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme zur Trockne, so erhält man das Alkaloid in krystallinischem Zustande, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 95 bis 98° schmilzt. Seine alkoholische Lösung ist optisch inaktiv (Atropin, Hyoscyamin).

**Quantitative Bestimmung.** Die Bestimmung des Homatropinhydrobromids kann in analoger Weise wie die des Arecolinhydrobromids mit Hilfe von Poiriers Blau und  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge vorgenommen werden. 1 cem  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge entspricht 0,07304 (log. = 0,86356 — 2) g Homatropinhydrobromid.

### Hordeninsulfat.



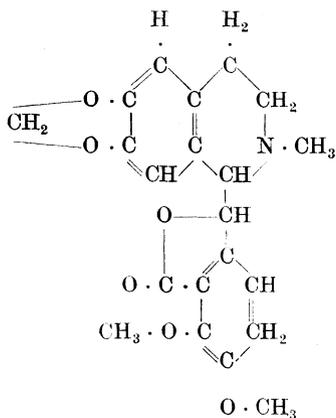
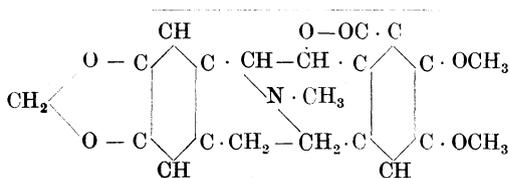
Molek.-Gew. 446,45. (74,00%  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ ; 21,97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4,03%  $\text{H}_2\text{O}$ .)

**Eigenschaften.** Hordeninsulfat bildet farblose Krystalle (prismatische Nadeln), die bei 213 bis 214° schmelzen. In Wasser ist es leicht löslich, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Äther und Chloroform. Die wässrige Lösung reagiert neutral; sie ist optisch inaktiv.

**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung des Hordeninsulfates mit Natriumcarbonatlösung, schüttelt mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit geglühtem Kaliumcarbonat, filtriert sie und bringt sie auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme zur Trockne, so erhält man die freie Base, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 117 bis 117,5° schmilzt. — Erhitzt man eine Mischung von 5 cem Hordeninsulfatlösung (1 proz.), 5 cem Hexamethylentetraminlösung (1 proz.) und 10 cem Schwefelsäure zum Sieden, so färbt sie sich grün. — Versetzt man die wässrige Lösung des Hordeninsulfates mit Eisenchloridlösung, so färbt sich die Mischung blau. — Andere Erkennungsproben siehe Denigès (Chem. Zentralblatt 1908, II, 832).

**Reinheitsprüfung.** 0,5 g Hordeninsulfat dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Trocknet man 1 g Hordeninsulfat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,045 g an Gewicht verlieren. — 0,1 g Hordeninsulfat darf sich beim Übergießen mit 2 cem Schwefelsäure nicht färben (organische Stoffe).

## Hydrastinhydrochlorid.

Hydrastinformel  
nach Freund

nach Schmidt

$C_{21}H_{21}O_6N \cdot HCl$ . Molek.-Gew. 419,75.  
(91,31%  $C_{21}H_{21}O_6N$ ; 8,69%  $HCl$ .)

**Eigenschaften.** Hydrastinhydrochlorid bildet ein weißes, hygroskopisches, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. In Äther ist es fast unlöslich. Die Lösungen schmecken stark bitter und reagieren gegen Lackmuspapier sauer. Die wässrige Lösung des Hydrochlorids ist rechtsdrehend, während die Lösung der Base (in Chloroform) linksdrehend ist.

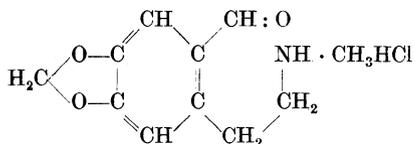
**Erkennungsproben.** Löst man Hydrastinhydrochlorid in Vanadinschwefelsäure, so erhält man eine morgenrote, in Orangerot übergehende Färbung, die allmählich verblaßt. — Versetzt man die wässrige Lösung mit Quecksilberchloridlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich schon bei gelindem Erwärmen wieder auflöst. — Kaliumferrocyanidlösung und Bleiessig bewirken in der wässrigen Lösung weiße, im Überschuß der Fällungsmittel lösliche Niederschläge. — Hydrastinhydrochlorid färbt sich beim Erwärmen allmählich schwarzviolett. — In einer Lösung von einem Körnchen Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser und 1 Tropfen Eisenchloridlösung erzeugt Hydrastinhydrochlorid (1 ccm der Lösung 1 : 50) allmählich eine blaue Färbung. Jodsäure-StärkeLösung wird hingegen durch Hydrastinhydrochlorid nicht gebläut. — Löst man 0,05 g Hydrastinhydrochlorid in 5 ccm Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung, die sich beim Erwärmen violett färbt. — Gibt man zur wässrigen Lösung des Hydrastinhydrochlorids Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer, in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag. — Die wässrige Lösung des Hydrastinhydro-

chlorids zeigt keine Fluorescenz, nimmt aber eine solche an, wenn man Schwefelsäure und 1 Tropfen verdünnte Kaliumpermanganatlösung zusetzt.

**Reinheitsprüfung.** Von Schwefelsäure und von Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) wird Hydrastinhydrochlorid farblos aufgenommen (organische Stoffe, fremde Alkaloide). — Die wässrige Lösung darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Bariumchloridlösung nicht getrübt werden (Hydrastinsulfat). — Trocknet man Hydrastinhydrochlorid über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz, so soll es nicht mehr als 2% an Gewicht verlieren (höchstzulässiger Feuchtigkeitsgehalt). — 0,5 g Hydrastinhydrochlorid soll beim Verbrennen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen. — Die wässrige Lösung (1 : 20) sei farblos und zeige keine bläuliche Fluorescenz (Hydrastinin). — Zur Unterscheidung von Hydrastin und Berberin oder zum Nachweis von Berberin in Hydrastin kann man sich der Mayrhoferschen Methode bedienen. Zu diesem Zwecke versetzt man auf einem Objektträger 1 Tropfen der 1proz. Hydrastinhydrochloridlösung mit 1 Tropfen Pikrolonsäurelösung. Man erhält so einen hellgelben Niederschlag, der nach Zusatz von 1 Tropfen Alkohol und Erwärmen fast farblose Krystalle liefert. Die Anwesenheit von Berberin würde sich durch anders geformte und intensiv gelb gefärbte Krystalle zu erkennen geben (vgl. das Original in Pharmaz. Post 47, 547; 1914). Zur Behebung etwaiger Zweifel können noch folgende Reaktionen ausgeführt werden: Fügt man zu der Mischung von Hydrastin- und Berberinkrystallen 1 Tropfen einer Mischung von gleichen Teilen Jodtinktur und Glycerin, so färben sich die Berberinkrystallaggregate braun bis schwarz, die Hydrastinkrystalle bleiben farblos oder färben sich gelb. Gibt man zu dem Krystallgemisch 1 Tropfen Perhydritschwefelsäure (aus einigen Körnchen Perhydrit und 2 ccm Schwefelsäure), so lösen sich die Berberinkrystalle mit brauner Färbung, die Hydrastinkrystalle hingegen farblos. Bezüglich der quantitativen Trennung von Hydrastin und Berberin sei auf die Angaben von Wasicky und Joachimowitz in Zeitschr. f. analyt. Chemie 1919, 319, verwiesen.

**Quantitative Bestimmung.** Die titrimetrische Bestimmung des Hydrastinhydrochlorids kann mit Hilfe von Poiriers Blau in alkoholischer Lösung mit  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge vorgenommen werden, wie bei Arecolinhydrobromid beschrieben. 1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge entspricht 0,08395 (log. = 0,92402 - 2) g Hydrastinhydrochlorid.

### Hydrastininhydrochlorid.



Molek.-Gew. 225,62.

(83,84%  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ; 16,16%  $\text{HCl}$ .)

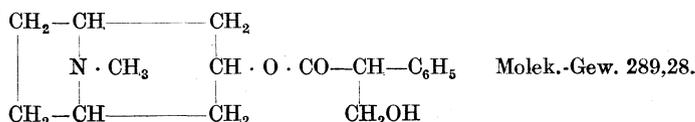
**Eigenschaften.** Hydrastininhydrochlorid bildet schwach gelbliche, bitterschmeckende Nadeln oder ein gelblichweißes, krystallinisches

Pulver, das nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure gegen  $210^{\circ}$  schmilzt. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaktion, nur sehr wenig in Äther und Chloroform. Die Lösungen sind optisch inaktiv,

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung des Hydrastininhydrochlorids zeigt, besonders in sehr starker Verdünnung, eine blaue Fluorescenz. — Versetzt man die wässrige Lösung mit Neßlers Reagens, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich sofort schwarz färbt. — Die wässrige Lösung des Hydrastininhydrochlorids wird durch Silbernitratlösung weiß gefällt. — Ammoniakalische Silberlösung erzeugt in der wässrigen Lösung eine weiße, flockige Ausscheidung, die sich beim Erwärmen durch Silberreduktion schwärzt. — Kaliumdichromatlösung und Platinchloridlösung erzeugen in je 5 ccm der wässrigen Lösung (1 : 20) gelbe, krystallinische Niederschläge. Der durch Kaliumdichromatlösung hervorgerufene Niederschlag verschwindet beim Erwärmen, der durch Platinchlorid verursachte geht erst nach Zusatz von 15 ccm Wasser beim Erwärmen in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich aus beiden Lösungen gelbrote, nadelförmige Krystalle aus.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Hydrastininhydrochlorids darf durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden (Hydrastin, Alkaloide). — Der durch Bromwasser in der wässrigen Lösung (1 : 20) erzeugte gelbe Niederschlag muß sich in Ammoniakflüssigkeit vollständig zu einer fast farblosen Flüssigkeit lösen (Hydrastin). — Gibt man zu einer Lösung von 0,1 g Hydrastininhydrochlorid in 3 ccm Wasser 5 Tropfen Natronlauge, so entsteht eine weiße Trübung, die beim Umschwenken wieder verschwindet. Reibt man die Glaswand in der Lösung mit einem Glasstabe oder schüttelt man längere Zeit, so scheiden sich reinweiße Krystalle aus, während die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar und nur schwach gelblich gefärbt erscheint (fremde Alkaloide). — Beim Verbrennen darf 1 g Hydrastininhydrochlorid nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Von Schwefelsäure wird Hydrastininhydrochlorid ohne Färbung bzw. nur mit gelblicher Färbung aufgenommen (organische Stoffe, fremde Alkaloide).

### Hyoscyamin.



**Eigenschaften.** Das reine, natürliche Hyoscyamin (Links-Hyoscyamin) bildet weiße, seidenglänzende Nadeln, die bei  $108,5^{\circ}$  schmelzen. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr schwer in Aceton. Aus alkoholischer Lösung kann es deshalb durch Aceton ausgefällt werden. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch.

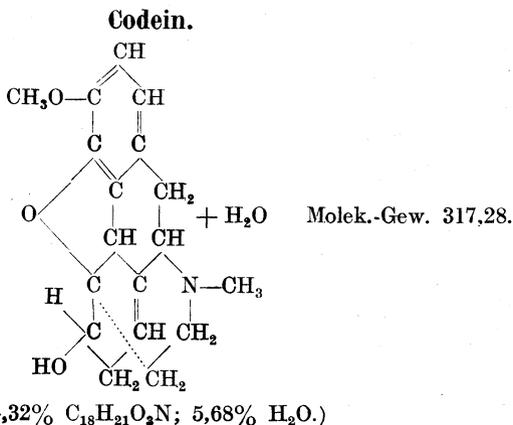
**Erkennungsproben.** Bringt man 0,01 g Hyoscyamin mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure in einem Porzellanschälchen auf dem Wasser-

bad zur Trockne, so erhält man einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, der auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge violett gefärbt wird. Diese Reaktion hat das Hyoscyamin mit dem Atropin gemein. Zur Unterscheidung von Atropin dient deshalb am besten der Schmelzpunkt oder das optische Verhalten. Während Atropin optisch inaktiv ist, dreht Hyoscyamin (und seine Salze) nach links ( $\alpha_D = -23,07$ ).

**Reinheitsprüfung.** Die Reinheit der Base kann zunächst an ihrem Äußeren und am Schmelzpunkt festgestellt werden. Außerdem können noch folgende Proben vorgenommen werden: Von konz. Schwefelsäure wird Hyoscyamin farblos aufgenommen, auch ein Zusatz von Salpetersäure bewirkt keine Färbung (organische Stoffe, fremde Alkaloide). — Trocknet man Hyoscyamin über Schwefelsäure, so darf es kaum an Gewicht abnehmen (Feuchtigkeit). — Beim Verbrennen darf 1 g Hyoscyamin nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Die Lösung von 0,2 g Hyoscyamin in 5 ccm verdünnter Salzsäure muß klar und farblos sein.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst 0,5 g Hyoscyamin in 50 ccm absolutem Alkohol und titriert nach Zusatz von einigen Tropfen Lackmoidlösung mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure auf Rot. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure entspricht 0,02893 (log. = 0,46135 - 2) g Hyoscyamin.

**Anmerkung.** Die gebräuchlichsten Salze des Hyoscyamins sind das Hydrobromid und das Sulfat: Hyoscyaminhydrobromid,  $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HBr$  (Molek.-Gewicht: 370,21), bildet weiße, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, die bei 150 bis 152° schmelzen; Hyoscyaminsulfat,  $(C_{17}H_{23}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 + 2 H_2O$  (Molek.-Gewicht: 712,67), weiße, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, die bei etwa 203° schmelzen, nachdem sie vorher bei etwa 200 bis 201° erweichen und sich schwach bräunen. Die Prüfung dieser Salze nimmt man wie bei Hyoscyamin vor, evtl. stellt man aus dem Salze die freie Base her und prüft diese in obiger Weise.



**Eigenschaften.** Codein bildet weiße, durchscheinende oder farblose Krystalle, die gegen 153° schmelzen, bei 100° ihr Krystallwasser vollständig verlieren und dann bei 155° schmelzen. Codein löst sich in

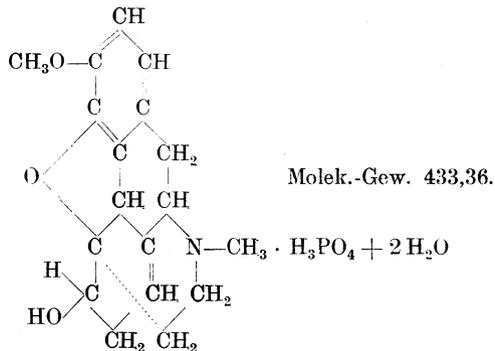
80 Teilen kaltem und 17 Teilen siedendem Wasser mit bitterem Geschmack und alkalischer Reaktion; auch in Ammoniakflüssigkeit ist es löslich, nicht hingegen in Natron- oder Kalilauge. In Alkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht, wenig in Petroläther. Die Lösungen sind linksdrehend.

**Erkennungsproben.** Löst man 0,01 g Codein in 10 ccm Schwefelsäure, so erhält man eine farblose oder doch nur vorübergehend blaßrote Lösung, die sich nach Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung nach dem Erwärmen blau färbt. Läßt man die blaue Lösung erkalten und gibt dann 1 Tropfen Salpetersäure oder ein Kryställchen Kaliumnitrat zu, so färbt sich die Mischung blutrot. — Versetzt man die wässrige, unter Zusatz von entsprechenden Mengen Salzsäure bewirkte Lösung von Codein (1 : 100) mit Kaliumrhodanidlösung (1 : 10), so scheiden sich farblose Krystalle (Codeinrhodanid) ab (Unterschied von Morphin, das auch bei höherer Konzentration [4 : 100] mit Kaliumrhodanid nicht unter Abscheidung von Krystallen reagiert.)

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Codeins (1 : 100) darf sich auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung nicht bläuen. — Die Lösung von 1 Körnchen Kaliumferricyanidlösung und 1 Tropfen Eisenchloridlösung in 10 ccm Wasser darf durch 1 ccm Codeinlösung (1 : 100) nicht gebläut werden (Morphin). — Trocknet man 1 g Codein bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,057 g an Gewicht verlieren. — Beim Verbrennen darf 1 g Codein nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst 0,5 g Codein in 50 ccm absolutem Alkohol und titriert nach Zusatz von Lackmoidlösung mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure entspricht 0,02993 (log. = 0,47611 - 2) g wasserfreiem Codein oder 0,03173 (log. = 0,50147 - 2) g Codein + H<sub>2</sub>O.

### Codeinphosphat.



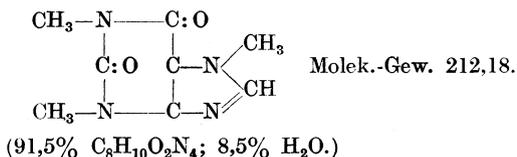
(69,05% C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N; 22,63% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 8,32% H<sub>2</sub>O.)

**Eigenschaften.** Codeinphosphat bildet weiße Krystalle, welche sich in Wasser leicht (1 : 4) mit schwach saurer Reaktion lösen. In Alkohol

ist es schwer löslich. Bei  $100^{\circ}$  verliert es sein Krystallwasser vollständig. Es sei bemerkt, daß das Salz mit  $2 \text{ H}_2\text{O}$  an der Luft sehr unbeständig ist und selbst in nicht gerade hermetisch verschlossenen Gefäßen Wasser verliert. Ein solches Codeinphosphat hat zumeist nur etwa 6,5% Wasser, was einem Codeinphosphat mit  $1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$  entsprechen würde. wogegen ein Präparat mit  $2 \text{ H}_2\text{O}$  8,3% Wasser aufweisen müßte. Das Deutsche Arzneibuch V. verlangt, daß Codeinphosphat mindestens 8,2% und höchstens 8,5% Wasser enthält. Nach Meßners Erfahrung kann aber ein Präparat mit einem Mindestgehalt von 6,2% Wasser nicht beanstandet werden.

**Erkennungsproben.** 0,01 g Codeinphosphat löst sich in 10 ccm Schwefelsäure farblos oder nur vorübergehend mit blaßrötlicher Färbung. Gibt man zu dieser Lösung 1 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung, so erhält man beim Erwärmen eine blaue Mischung, diese färbt sich nach dem Erkalten auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure tiefrot. — Gibt man ein Kryställchen Codeinphosphat in eine Lösung von Natriumselenit in Schwefelsäure, so färbt sich die Mischung grün, — Fällt man Codeinphosphatlösung mit Natronlauge, schüttelt mit Benzol aus, filtriert die so erhaltene Lösung von Codein in Benzol und läßt das Benzol zum Teil auf dem siedenden Wasserbade verdunsten, so scheiden sich farblose Krystalle von Codein aus, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei  $155^{\circ}$  schmelzen. — Versetzt man die wässrige Lösung des Codeinphosphates mit Silbernitratlösung, so erhält man einen gelben, in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Trocknet man Codeinphosphat bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz, so soll es nicht mehr als 8,5 und nicht weniger als 6,2% an Gewicht verlieren, was einem Codeinphosphat von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Molekülen Krystallwasser entspricht. — Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Codeinphosphat (1 : 20) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert, durch Bariumnitratlösung nicht oder doch erst nach einiger Zeit schwach getrübt werden. — Löst man ein Körnchen Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser, gibt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu und mischt mit 1 ccm einer 1 proz. wässrigen Codeinphosphatlösung, so darf die Mischung nicht sofort eine blaue Färbung annehmen (Morphin). Sollte der Ausfall der Reaktion den Verdacht auf einen Morphingehalt des Codeinphosphates erwecken, so kann man die Trennung der beiden Alkaloide nach Plugge ausführen (Arch. d. Pharmazie 225, 349; 1888). Sie beruht darauf, daß man die ammoniakalische Lösung der Alkaloide mit absolutem (alkoholfreiem) Chloroform ausschüttelt, wobei nur das Codein in das Chloroform übergeht. Alsdann erwärmt man die wieder angesäuerte Lösung des Morphins, macht abermals ammoniakalisch und schüttelt mit Amylalkohol aus, der das Morphin aufnimmt. Die Identifizierung hat dann in der bekannten Weise zu geschehen (vgl. unter Morphin). — Färbt sich Codeinphosphat beim Trocknen (bei  $100^{\circ}$ ) nicht grau, so ist es nach E. Schmidt rein.

**Coffein.**

**Eigenschaften.** Coffein bildet weiße, glänzende, biegsame Nadeln, die bei 234 bis 235° schmelzen. Es löst sich in 80 Teilen Wasser, leichter in siedendem Wasser (1 : 2), in 50 Teilen Weingeist und in 150 Teilen absolutem Alkohol, in etwa 550 Teilen Äther, 9 Teilen Chloroform, sehr schwer in Benzol und Petroläther. Auch in Tetrachlorkohlenstoff ist es löslich. Die wässrige Lösung ist farblos, schmeckt bitter und reagiert neutral. Coffein verwittert an der Luft, verliert sein Krystallwasser aber erst bei höherer Temperatur vollständig. Über 100° beginnt es sich langsam zu verflüchtigen, bei 180° sublimiert es.

**Erkennungsproben.** In 2 Teilen siedendem Wasser löst sich Coffein zu einer farblosen Lösung, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. — Versetzt man die wässrige Lösung des Coffeins mit Gerbsäurelösung, so entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. — Verdampft man eine Lösung von 1 Teil Coffein in 10 Teilen Chlorwasser auf dem Dampfbade zur Trockne, so erhält man einen gelbroten Rückstand, der sich auf Zusatz von wenig Ammoniak purpurrot färbt. — Zur Unterscheidung des Coffeins vom Theobromin kann man sich nach **T u n m a n n** folgender mikrochemischer Reaktionen bedienen: Coffein löst sich in konz. wässriger Chloralhydratlösung schon in der Kälte, Theobromin erst beim Erwärmen. Läßt man die Lösung auf dem Objektträger ohne Deckglas eintrocknen und prüft die Rückstände nach 2 Stunden, so findet man, daß sich Theobromin stets in schönen Sphärokrystallen (30 bis 40  $\mu$  groß) ausscheidet, die teils vereinzelt, teils zu mehreren vereint in Reihen liegen; ihr radialer Aufbau tritt sehr deutlich hervor, entweder in der ganzen Krystallmasse oder doch am Rande der Krystalle. Im polarisierten Licht leuchten die Krystalle in bunten Farben und zeigen das dunkle Kreuz. Coffein krystallisiert aus Chloralhydratlösung in sechsseitigen Plättchen (bis zu 35  $\mu$  groß). Sie liegen überwiegend dem Objektträger flach auf, ihre Oberfläche erscheint oft punktiert. Einige Plättchen wachsen zu langen Nadeln aus. Oft ist nur die eine Seite des Plättchens entwickelt, während die andere zu einem Büschel langer Nadeln auswächst (vgl. Pharmaz. Zentralhalle 1913, 1067 und Apoth.-Ztg. 1918, 448). — Andere Erkennungsproben siehe **Mercks Reag.-Verz. 1916, 462.**

**Reinheitsprüfung.** In Schwefelsäure und Salpetersäure soll sich Coffein ohne Färbung lösen (organische Stoffe, Alkaloide). — Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Coffeins darf durch Chlorwasser oder Jodlösung nicht getrübt, durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt werden (Alkaloide). — Trocknet man 1 g Coffein über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz, so soll es nicht mehr als 0,085 g an Gewicht

verlieren. — Erhitzt man 1 g Coffein, so soll es nicht verkohlen und nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

**Anmerkung.** Viel gebrauchte Coffeinpräparate sind das Coffein-Natriumsalicylat und das Coffein-Natriumbenzoat wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser. Ihre Prüfung folgt in Nachstehendem:

### Coffein-Natriumsalicylat.

Nach dem Deutschen Arzneibuch V. wird dieses Präparat durch Eindampfen einer Lösung<sup>e</sup> von 5 Teilen Coffein und 6 Teilen Natriumsalicylat in 20 Teilen Wasser hergestellt. Es ist ein weißes, amorphes Pulver oder eine weiße, körnige Masse mit einem Coffeingehalt von 43,8%. Es ist in 2 Teilen Wasser und in 50 Teilen Alkohol (85 proz.) löslich. Beim Erhitzen in einem engen Reagensglas entwickelt es weiße, nach Phenol riechende Dämpfe und gibt einen mit Säuren aufbrausenden Rückstand. Die wässrige Lösung wird selbst bei starker Verdünnung (1 : 1000) durch Eisenchlorid blaviolett gefärbt. Wenn das Präparat mit Chloroform erwärmt wird, so hinterläßt die filtrierte Flüssigkeit nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der als Coffein identifiziert werden kann.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Coffein-Natriumsalicylates (1 : 5) muß farblos sein. — In Schwefelsäure soll sich das Präparat ohne Aufbrausen und ohne Färbung lösen (Natriumcarbonat, Zucker). — Die wässrige Lösung (1 : 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Bariumnitratlösung nicht verändert werden (Schwermetalle, Sulfate). — 2 ccm der Lösung (1 : 20) dürfen mit 3 ccm Alkohol versetzt und mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht verändert werden. — Coffein-Natriumsalicylat darf beim Trocknen bei 100° höchstens 5% an Gewicht verlieren (Wassergehalt).

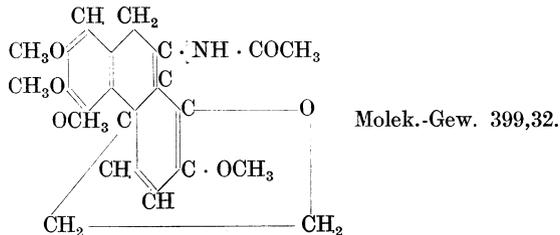
**Quantitative Bestimmung.** Eine einfache Methode besteht darin, daß man die Lösung von 1 g Coffein-Natriumsalicylat in 5 ccm Wasser viermal mit je 5 ccm Chloroform ausschüttelt, das Chloroform verdunstet und den Rückstand nach dem Trocknen bei 100° zur Wägung bringt. Es sollen mindestens 0,4 g Coffein gefunden werden. Die Methode ergibt nicht den vollen Coffeingehalt des Präparates, da ein Teil des Coffeins in der wässrigen Lösung zurückbleibt.

### Coffein-Natriumbenzoat.

Dieses Präparat unterscheidet sich in seinem Äußeren nicht von dem Vorhergehenden. Das Coffein kann mit Chloroform extrahiert werden und gibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die oben angegebenen Reaktionen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung fleischfarbig gefällt. Nach Vorschrift des Schweizer Arzneibuches IV. wird das Coffein-Natriumbenzoat durch Eindampfen einer Lösung von 5 Teilen Coffein und 5 Teilen Natriumbenzoat in 10 Teilen Wasser gewonnen. Die Prüfung und Gehaltsbestimmung wird analog der bei Coffein-Natriumsalicylat angegebenen ausgeführt. Nach Vorschrift des Schweizer Arzneibuches verfährt man folgendermaßen: Eine Lösung von 1 g Coffein-Natriumbenzoat in 20 ccm Wasser schüttelt man dreimal mit je 15 ccm Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformauszüge

sollen nach dem Verdunsten des Chloroforms und dem Trocknen bei 100° 0,44 bis 0,46 g wasserfreies Coffein hinterlassen, was einem Gehalt von 48 bis 50% Coffein entspräche. Das würde aber nur dann stimmen, wenn zur Herstellung nicht Coffein, sondern wasserfreies Coffein verwendet würde. Bei Verwendung von Coffein kann das Präparat nicht mehr als 45,75% wasserfreies Coffein liefern, in der Tat wird es aber entsprechend dem bei der Methode stattfindenden Verluste an Coffein noch etwas weniger liefern. Als Minimum wird man bei der angegebenen Methode 0,41 g wasserfreies Coffein finden müssen.

### Colchicin.



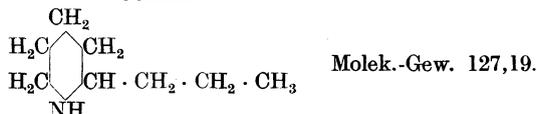
**Eigenschaften.** Das reine amorphe Colchicin, wie es bisher therapeutische Verwendung gefunden hat, bildet fast weiße, glänzende, geruchlose, bitterschmeckende Flitterchen, welche keinen scharfen Schmelzpunkt aufweisen. Über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet, erweicht es bei 142° und ist bei 147° geschmolzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer hingegen in Äther und Petroläther. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier schwach alkalisch und ist optisch linksdrehend. An Licht und Luft nimmt Colchicin eine gelbe Färbung an. In neuerer Zeit hat man auch krystallisiertes Colchicin hergestellt. E. Merck, Darmstadt, fabriziert es unter der Bezeichnung „Krystallwassercolchicin“, das nach der Formel  $C_{22}H_{25}O_6N + 1\frac{1}{2}H_2O$  zusammengesetzt ist. Es ist in Wasser schwer löslich (vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 22, S. 473). Bemerkte sei noch, daß unter der Bezeichnung „Colchicinum crystallisatum“ noch ein anderes Colchicinpräparat im Handel ist, nämlich das Chloroformcolchicin  $(C_{22}H_{25}O_6N)_2 + CHCl_3$ . Die im folgenden angegebenen Reaktionen und Prüfungen gelten in gleicher Weise für das amorphe und das Krystallwassercolchicin.

**Erkennungsproben.** 0,1 g Colchicin löst sich in 5 ccm Schwefelsäure mit intensiv gelber Färbung. Rauchende Salpetersäure bewirkt vorübergehende Violettfärbung. — Erhitzt man 2 mg Colchicin mit 5 ccm Wasser, 10 Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 5 Tropfen Eisenchloridlösung zum Kochen, so färbt sich die Mischung allmählich olivengrün bis schwarzgrün. Schüttelt man diese Mischung mit Chloroform, so färbt sich dieses rubinrot (Zeisel). — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 462.

**Reinheitsprüfung.** Versetzt man eine Lösung von Colchicin in Wasser mit Eisenchloridlösung, die mit Wasser fast bis zur Farblosigkeit verdünnt wurde, so darf keine grüne Färbung eintreten (Colchicein). — Mischt man 0,1 g Colchicin mit 0,3 g Calciumcarbonat, feuchtet mit

Wasser an, trocknet die Mischung und glüht sie, so darf der Rückstand nach dem Lösen in 10 ccm verdünnter Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden. Chloroformcolchicin würde einen Niederschlag von Chlorsilber verursachen — 0,5 g Colchicin dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,0005 g Rückstand hinterlassen.

### Coniin.



**Eigenschaften.** Das aus *Conium maculatum* gewonnene Coniin bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose bis gelbliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Es löst sich schwer in Wasser (1 : 100) mit alkalischer Reaktion, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und fetten Ölen. Sein spez. Gewicht beträgt 0,850 bis 0,860; sein Siedepunkt liegt bei 165 bis 170°. Coniin ist schwach rechtsdrehend ( $\alpha_D = 18^\circ 3'$ ). Gegen Luft und Licht ist es sehr empfindlich, weshalb es an der Luft unter Verharzung eine bräunliche bis braune Färbung annimmt. Bei niedriger Temperatur (unter 0°) erstarrt es krystallinisch, um etwa bei 2,5° wieder flüssig zu werden.

**Erkennungsproben.** An wirklich charakteristischen Erkennungsproben fehlt es beim Coniin. Für gewöhnlich benutzt man seine Eigenschaft, sich in heißem Wasser schwerer zu lösen als in kaltem: die kaltgesättigte Lösung des Coniins trübt sich beim Erwärmen. — Bringt man in eine Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 200 ccm konz. reiner Schwefelsäure wenig Coniin oder Coniinsalz, so geht die grüne Färbung des Reagens in Violett über. — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 462.

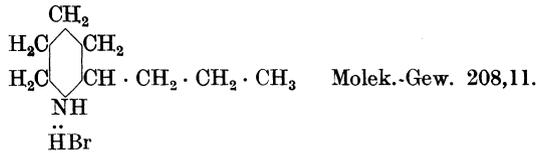
**Reinheitsprüfung.** In einer Mischung von 1 ccm Salzsäure und 9 ccm Wasser muß sich Coniin vollkommen auflösen (harzige Zersetzungsprodukte, Kohlenwasserstoffe). — Erwärmt man Coniin im Wasserbade, so darf es sich nicht trüben (Wassergehalt). — Neutralisiert man die alkoholische Lösung des Coniins (1 : 10) mit einer konz. alkoholischen Lösung von Oxalsäure, so darf keine krystallinische Abscheidung von Ammoniumoxalat stattfinden, selbst nicht nach Zusatz von einem halben Raumteil Äther (Ammoniak). — Versetzt man die wässrige Lösung des Coniins 1 : 1000 mit Platinchloridlösung, so darf keine Ausscheidung erfolgen (Nicotin). Ist die wässrige Lösung des Coniins rechtsdrehend, so dürfte diese Probe nicht erforderlich sein, da ein verhältnismäßig geringer Nicotingehalt bereits die Rechtsdrehung aufheben würde (Nicotin dreht stark links). — 0,5 g Coniin dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

**Quantitative Bestimmung.** 0,1 bis 0,2 g Coniin löst man in 50 ccm absolutem Alkohol, gibt einige Tropfen Lackmoidlösung zu und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure auf Rot. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure entspricht 0,01272 (log. = 0,10449 - 2) g Coniin. — In eine Glasstöpselflasche gibt man 20 ccm Wasser, 50 ccm Äther und einige Tropfen Jodeosinlösung und

schüttelt gut durch. Färbt sich die wässrige Schicht rosarot, so gibt man tropfenweise  $\frac{n}{20}$ -Salzsäure zu, bis die wässrige Schicht nach erneutem Schütteln gerade farblos geworden ist. Auf jeden Fall muß der Neutralpunkt dieser Mischung hergestellt sein. Jetzt gibt man 10 ccm einer Lösung von 1 g Coniin in 100 ccm einer Mischung von 10 ccm Alkohol und 90 ccm vollkommen neutralem Wasser zu und titriert mit  $\frac{n}{20}$ -Salzsäure auf Farblosigkeit der wässrigen Schicht. 1 ccm  $\frac{n}{20}$ -Salzsäure entspricht 0,00636 (log. = 0,80346 - 3) g Coniin.

**Anmerkung.** Neben dem Coniin ist das Coniinhydrobromid das gebräuchlichste Coniinsalz.

**Coniinhydrobromid.**



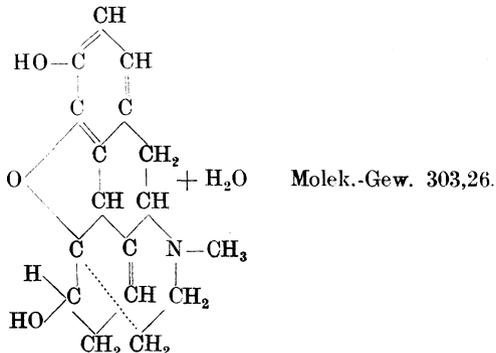
(61,06%  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ ; 38,94%  $\text{HBr}$ .)

**Eigenschaften.** Coniinhydrobromid bildet weiße, rhombische oder nadelförmige Krystalle, die bei 210 bis 214° schmelzen. Das Präparat löst sich leicht in Wasser (1:2) und Alkohol. Es ist licht- und luftbeständig.

**Erkennungsproben.** Versetzt man eine Lösung von 2 g Coniinhydrobromid in 6 ccm Wasser mit Natronlauge, so scheidet sich öliges Coniin ab und es tritt der Geruch nach Coniin auf. Schüttelt man die Mischung mit 20 ccm Äther und verdunstet diesen auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine ölige Masse, mit der die bei Coniin angegebenen Erkennungsproben angestellt werden können. — Die wässrige Lösung des Coniinhydrobromids gibt mit Silbernitratlösung einen gelblichen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Trocknet man Coniinhydrobromid über Schwefelsäure, so soll es nicht mehr als 2% an Gewicht verlieren (Feuchtigkeit). — Verbrennt man 1 g Coniinhydrobromid, so darf nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterbleiben.

**Morphin.**



(94,06%  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ ; 5,94%  $\text{H}_2\text{O}$ .)

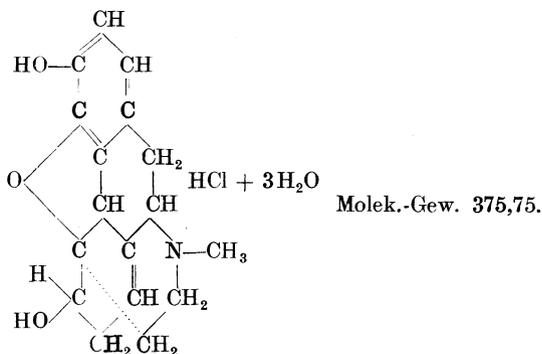
**Eigenschaften.** Morphin bildet farblose, durchscheinende Krystalle (rhombische Prismen oder Nadeln), die bei 110 bis 120° ihr Krystallwasser verlieren und in wasserfreiem Zustande bei etwa 230° schmelzen. Der Schmelzpunkt muß vorsichtig ausgeführt werden, da bei zu raschem Erhitzen Zersetzung eintritt. Morphin löst sich sehr schwer in Wasser (1 : 5000) zu einer bitter schmeckenden, alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Auch in Alkohol, Äther und Benzol ist Morphin schwer löslich, etwas mehr löst es sich in Amylalkohol. Leicht löst es sich in verdünnten Säuren und in Alkalien (auch in Ammoniak 1 : 100).

**Erkennungsproben.** Siehe unter Morphinhydrochlorid.

**Reinheitsprüfung.** Zur Prüfung auf Reinheit führt man das Morphin zunächst durch Lösen in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure in Morphinhydrochlorid über und prüft dieses, wie bei Morphinhydrochlorid angegeben.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst 0,5 g Morphin in 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure in einer 100 ccm Rauminhalt fassenden Glasstöpselflasche auf, gibt 50 ccm Äther und einige Tropfen alkoholische Jodeosinlösung zu und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge, bis sich die wässerige Schicht gerade rosarot zu färben beginnt. Nach jedem Zusatz von Lauge muß das Glas verschlossen und gut umgeschüttelt werden. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure entspricht 0,03033 (log. = 0,48187 - 2) g Morphin + H<sub>2</sub>O oder 0,02852 (log. = 0,45515 - 2) g wasserfreiem Morphin. Es ist zu berücksichtigen, daß das käufliche Morphin außer seinem Krystallwassergehalt (5,94%) noch etwas Feuchtigkeit enthält (0,2 bis 0,3%). Trocknet man daher Morphin bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, so wird man zumeist mit einem Gewichtsverlust bis zu 6,3% rechnen müssen.

### Morphinhydrochlorid.



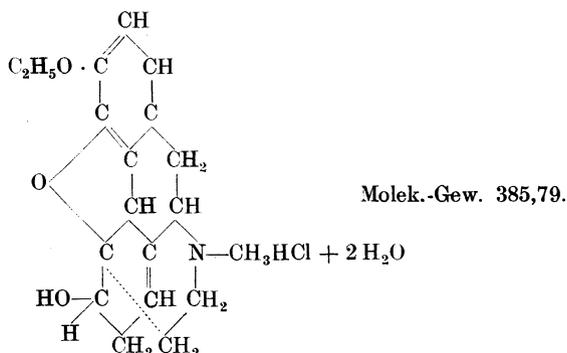
(75,90% C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N; 9,72% HCl; 14,38% H<sub>2</sub>O.)

**Eigenschaften.** Morphinhydrochlorid bildet weiße, seidenglänzende, nicht verwitternde Nadeln, die sich in Wasser mit neutraler Reaktion lösen. Im Handel erhält man das Präparat zumeist zu Würfeln gepreßt. Im Wasser ist es im Verhältnis 1 : 25, in Alkohol (90 proz.) 1 : 50 löslich, in Äther und Chloroform ist es fast unlöslich.

**Erkennungsproben.** Die kaltgesättigte Lösung des Morphinhydrochlorids wird durch konz. Salzsäure teilweise gefällt. — 5 ccm der wässrigen Lösung (1 : 50) werden durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung blau gefärbt. — Erwärmt man ein Körnchen Morphinhydrochlorid mit 5 Tropfen Schwefelsäure 15 Minuten lang im siedenden Wasserbade und gibt dann nach dem Erkalten eine Spur Salpetersäure zu, so färbt sich die Mischung sofort blutrot. — Trägt man eine Mischung von 1 Teil Morphinhydrochlorid und 4 Teilen Saccharose in Schwefelsäure ein, so tritt Rotfärbung ein; diese Färbung wird durch 1 Tropfen Bromwasser noch verstärkt. — Gibt man ein Körnchen Morphinhydrochlorid in eine Mischung von 1 Tropfen Formaldehyd und 1 ccm Schwefelsäure, so färbt sich die Mischung zuerst rot, dann violett und violettblau. — Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird Morphinhydrochlorid rot gefärbt. — Eine Lösung von Morphinhydrochlorid in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wismutsubnitrat schwarzbraun gefärbt. — Molybdänschwefelsäure (Lösung von 0,05 g Ammoniummolybdat in 1 ccm Schwefelsäure) wird durch Morphinhydrochlorid vorübergehend violett und blau gefärbt. — Verreibt man eine Mischung von 8 Teilen Morphinhydrochlorid und 1 Teil Hydrastin mit etwas Schwefelsäure, so erhält man eine violettblaue Färbung. — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 469. — Die wässrige Lösung des Morphinhydrochlorids liefert mit Silbernitratlösung eine weiße, in Salpetersäure unlösliche Fällung.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Morphinhydrochlorids 1 : 50 sei klar und farblos und reagiere neutral gegen Lackmuspapier. — Beim Trocknen bei 100° darf sich Morphinhydrochlorid höchstens sehr schwach gelblich färben und nicht mehr als 14,4% an Gewicht verlieren. — Verbrennt man 1 g Morphinhydrochlorid, so darf der hinterbleibende Rückstand nicht mehr als 0,001 g wiegen. Für gewöhnlich bleibt ein scheinbar nicht unbedeutender Rückstand, der aber das Gewicht von 1 mg nicht erreicht. — 0,05 g Morphinhydrochlorid werden von 1 ccm Schwefelsäure ohne Färbung oder doch nur mit einer schwach rosaroten Färbung aufgenommen (Narcotin). — In 5 ccm der wässrigen Lösung (1 : 30) muß auf Zusatz von 1 Tropfen Ammoniakflüssigkeit sofort ein rein weißer krystallinischer Niederschlag entstehen, der sich in Natronlauge leicht und farblos oder höchstens blaßgelblich, schwieriger in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und in Kalkwasser löst. Wird die durch Natronlauge bewirkte Lösung mit der gleichen Raummenge Äther geschüttelt, so darf die abgehobene klare Ätherschicht nach dem Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (Narkotin). — 5 ccm der wässrigen Lösung (1 : 30) geben auf Zusatz von 1 Tropfen Kaliumcarbonatlösung (1 : 3) sofort oder nach einigen Sekunden eine rein weiße, krystallinische Ausscheidung, die auch bei Berührung mit Luft keine Färbung annimmt und mit Chloroform geschüttelt, dieses nicht rot färbt (Apomorphin).

Im Anschluß an Morphin seien einige diesem nahestehende Arzneistoffe, nämlich das Äthylmorphinhydrochlorid (Dionin), das Diacetylmorphinhydrochlorid (Heroin) und das Dihydroxycodainonhydrochlorid (Eucodal) besprochen.

**Äthylmorphinhydrochlorid.**

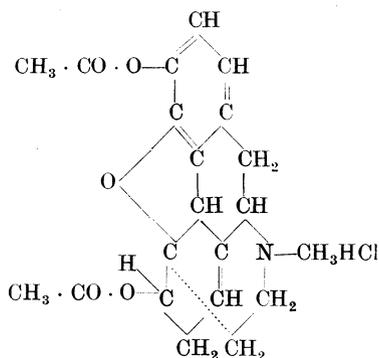
(81,21%  $C_{19}H_{23}O_3N$ ; 9,45% HCl; 9,34%  $H_2O$ .)

**Eigenschaften.** Dionin (Äthylmorphinhydrochlorid) bildet weiße, geruchlose Nadelchen bzw. ein krystallinisches Pulver, das sich in 12 Teilen Wasser und 10 Teilen Alkohol zu neutral reagierenden, bitter schmeckenden Flüssigkeiten löst. In Äther und Chloroform ist es fast unlöslich.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung (1 : 100) gibt mit Jodjodkaliumlösung einen hellbraunen Niederschlag. — 0,01 g Dionin löst sich in 10 ccm Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, welche durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung nach dem Erwärmen zuerst grün und dann tiefblau gefärbt wird. Ein weiterer Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure bewirkt tiefrote Färbung. — Die wässrige mit Salpetersäure versetzte Lösung des Dionins wird auf Zusatz von Silbernitratlösung weiß gefällt.

**Reinheitsprüfung.** Löst man 0,1 g Dionin in 1 ccm Wasser und gibt 1 bis 2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit (10 proz.) zu, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich auf weiteren Zusatz von Ammoniak (15 Tropfen) nicht löst (Unterschied von Codeinphosphat, das einen in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag gibt). — In einer Lösung von einem Körnchen Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser und 1 Tropfen Eisenchloridlösung soll nach Zusatz von 1 ccm einer wässrigen Dioninlösung (1 : 100) nicht sofort eine Blaufärbung hervorgerufen werden. Die Mischung färbt sich nur ganz allmählich blaugrün (Morphin würde sofortige Blaufärbung bewirken). — 1 g Dionin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Trocknet man 1 g Dionin bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,1 g an Gewicht verlieren.

**Quantitative Bestimmung.** Die Bestimmung des Dionins wird, wie bei Arecolinhydrobromid angegeben, titrimetrisch mit Hilfe von Poiriers Blau und  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge ausgeführt. 1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge entspricht 0,077158 (log. = 0.88739 — 2) g Dionin.

**Diacetylmorphinhydrochlorid.**

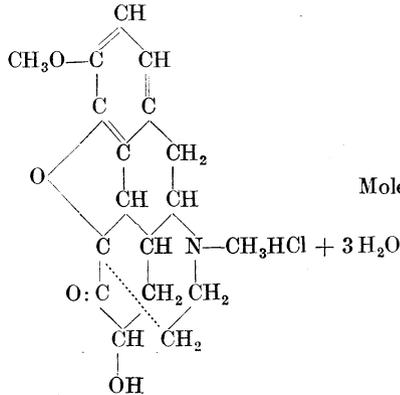
Molek.-Gew. 405,77.

(91,01%  $C_{21}H_{23}O_5N$ ; 8,99% HCl.)

**Eigenschaften.** Heroinhydrochlorid (Diacetylmorphinhydrochlorid) bildet ein weißes, krystallinisches Pulver oder farblose Nadeln, die sich in Wasser mit bitterem Geschmack und saurer Reaktion lösen. In Äther und Chloroform ist es fast gar nicht, in Alkohol nur wenig löslich. Es schmilzt gegen  $230^{\circ}$ .

**Erkennungsproben.** Versetzt man 0,1 g Heroinhydrochlorid mit 1 ccm Schwefelsäure und 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure, so färbt sich die Mischung gelbrot und beim Erwärmen rot. — Mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) durchfeuchtet, wird es erst gelb und beim Erwärmen rot. — Fällt man aus der konz. wässrigen Lösung die freie Base mittels Ammoncarbonat, löst sie in etwas Alkohol und gibt Schwefelsäure zu, so tritt der Geruch nach Essigsäureäthylester auf. — Die wässrige Lösung des Heroinhydrochlorids wird nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung weiß gefällt.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Heroinhydrochlorids färbt eine Lösung von 1 Körnchen Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser und 1 Tropfen Eisenchloridlösung nicht sofort blau, ebenso scheidet sie aus Jodsäurelösung kein Jod ab (Unterschied von Morphinhydrochlorid). — In reiner Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff (organische Stoffe). — Versetzt man die wässrige Lösung des Heroinhydrochlorids mit Ammoniak oder Natronlauge, so entsteht ein weißer, krystallinischer Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder auflöst. Fällt man mit Ammoncarbonat im Überschuß, so geht der Niederschlag (Heroin) nicht in Lösung. Sammelt man die ausgeschiedenen Krystalle auf einem kleinen Filter, wäscht mit wenig Wasser aus und krystallisiert sie aus Alkohol um, so schmelzen sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei  $173^{\circ}$ . — Verbrennt man 1 g Heroinhydrochlorid, so darf nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterbleiben. — Beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  darf Heroinhydrochlorid kaum an Gewicht verlieren.

**Dihydroxycodeinonhydrochlorid.**

(77,69%  $C_{18}H_{21}O_4N$ ; 8,99% HCl; 13,32%  $H_2O$ .)

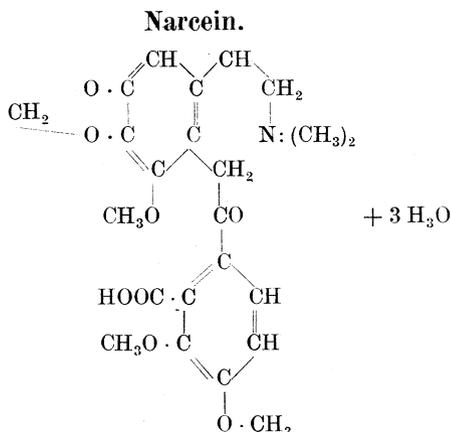
**Eigenschaften.** Eukodal (Dihydroxycodeinonhydrochlorid) bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  unter Zersetzung unscharf bei  $270^\circ$  schmilzt. Es löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Die Lösungen sind optisch linksdrehend ( $\alpha_D = -125^\circ$ ). Die wässrige Lösung reagiert neutral und schmeckt schwach bitter.

**Erkennungsproben.** Löst man 0,2 g Eukodal in 5 ccm Wasser und gibt einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu, so erhält man einen weißen Niederschlag, der nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus etwa 5 ccm Alkohol (dem einige Tropfen Chloroform zugesetzt wurden) bei  $218$  bis  $220^\circ$  schmilzt. — Löst man 0,05 g Eukodal in 2 ccm Schwefelsäure und gibt 1 Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) zu, so färbt sich die Mischung tiefrot. — Versetzt man die Lösung von 0,05 g Eukodal in 10 ccm Schwefelsäure mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung, so färbt sich die Mischung beim Erwärmen schmutzig grünblau. — Gibt man zu der Lösung von 0,05 g Eukodal in 5 ccm Schwefelsäure 1 Tropfen Formaldehyd, so entsteht eine tiefgelbe Färbung, die nach kurzer Zeit in Violettrot und später in Violettblau übergeht. — Wird die Lösung von 0,1 g Eukodal in 5 ccm Wasser mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt, filtriert und zum Filtrat nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure Silbernitratlösung gegeben, so erhält man einen weißen, käsigen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Eukodal soll sich in 2 ccm Wasser klar und farblos lösen. Versetzt man die Lösung mit Salpetersäure und Bariumnitratlösung, so darf keine Trübung eintreten. — In 10 ccm Schwefelsäure soll sich 0,01 g Eukodal farblos oder doch nur mit schwach gelblicher Färbung lösen. — 10 ccm der 0,1 proz. wässrigen Eukodalösung versetzt man mit 4 Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von 0,1 g Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser und 2 Tropfen Eisenchloridlösung (welche durch Verdünnen von 1 ccm der officinellen Eisenchloridlösung mit 10 ccm Wasser hergestellt wurde). Innerhalb 5 Mi-

nuten darf die Mischung nicht blau gefärbt werden (Morphin). — Trocknet man 1 g Eukodal bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,14 g an Gewicht verlieren. — Beim Verbrennen darf 1 g Eukodal nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst 0,2 g Eukodal nach dem Trocknen bei 110° in 20 ccm Alkohol und titriert unter Zuhilfenahme von Poiriers Blau mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge (vgl. bei Arcolinhydrobromid). 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge entspricht 0,035174 (log. 0.54617 — 2) g wasserfreiem Eukodal.



**Eigenschaften.** Narcein bildet weiße, glänzende, verfilzte oder zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 171° schmelzen. Wasserfrei schmilzt es bei 165°. In Wasser löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig (etwa 1 : 1300), leichter löst es sich in siedendem Wasser. Die heiß bereitete Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Auch in Alkohol, Chloroform und Amylalkohol löst es sich in der Kälte nur schwer, leichter beim Erwärmen. In Äther und Petroläther ist es unlöslich. In Ammoniakflüssigkeit und Natronlauge löst es sich in größeren Mengen als in Wasser. Die wässrige Lösung des Narceins reagiert neutral und schmeckt schwach bitter. Sie ist optisch inaktiv.

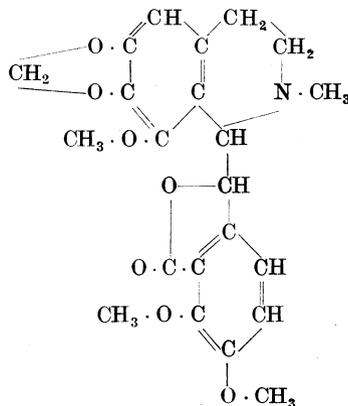
**Erkennungsproben.** Löst man 0,05 g Narcein in 5 ccm Schwefelsäure, so erhält man eine graubraune Lösung, die sich beim Erwärmen tiefrot färbt. — In Salpetersäure löst sich Narcein mit gelber Färbung, — Übergießt man Narcein mit stark verdünnter wässriger Jodlösung, so färbt es sich blau. — Gibt man zu einer Lösung von Narcein in Chlorwasser tropfenweise Ammoniakflüssigkeit, so färbt sich die Mischung tiefrot; die Färbung ist auch beim Erwärmen beständig. — Löst man Narcein in Formaldehyd-Schwefelsäure, so erhält man eine braune Mischung, die sich langsam braungrün färbt. — Versetzt man eine gesättigte wässrige Lösung von Narcein mit einer etwas freies Jod enthaltenden Lösung von 1 g Zinkjodid und 2 g Kaliumjodid in 7 ccm

Wasser, so bilden sich haarförmige blaue Krystalle. — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 469.

**Reinheitsprüfung.** Gibt man etwas Narcein in eine Lösung von einem Körnchen Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser und 1 Tropfen Eisenchloridlösung, so darf sich die Mischung nicht sofort blau färben (Morphin). — Löst man 0,1 g Narcein unter Erwärmen in einer Mischung von 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) und 9 ccm Wasser, so darf diese Lösung weder durch Silbernitratlösung noch durch Bariumnitratlösung getrübt werden. — Trocknet man 1 g Narcein bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,11 g an Gewicht verlieren. — 1 g Narcein darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

**Anmerkung.** Narcein wird in der Therapie gewöhnlich in Form von Narcein-Natrium-Natriumsalicylat verwendet, das unter der Bezeichnung „Antispasmin“ in den Handel kommt. Zur Bestimmung des Narceingehaltes in diesem Präparate kann man folgenden Weg einschlagen: Eine Lösung von 1 g Antispasmin in 30 ccm Wasser säuert man mit Essigsäure an und läßt die Mischung 2 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit hat sich das gesamte Narcein, mit Salicylsäure gemischt, abgeschieden. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit 25 ccm Wasser aus, trocknet Filter und Inhalt, wäscht zur Entfernung der Salicylsäure mit Äther aus und trocknet Filter und Rückstand bei 100°. Das Gewicht des gefundenen Narceins muß mindestens 0,4 g betragen. In Wirklichkeit enthält das Antispasmin 50% Narcein, es werden aber bei der beschriebenen Methode annähernd 20% des vorhandenen Narceins nicht wieder erhalten. Mit dem Befund von 40% Narcein ist aber genügende Garantie dafür gegeben, daß das Antispasmin dem vorschriftsmäßigen Gehalt von 50% Narcein entspricht.

### Narkotin.



Molek.-Gew. 413,30.

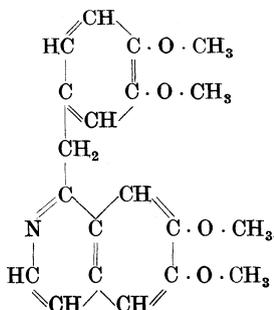
**Eigenschaften.** Narkotin bildet farblose Nadeln, die bei 176° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich auch in heißem Wasser nur wenig. In kaltem Alkohol löst es sich etwa 1 : 100, in siedendem

Alkohol etwa 1 : 20, in Chloroform ist es leicht löslich, wenig hingegen in Äther (1 : 170), Amylalkohol (1 : 300) und Essigsäureäthylester (1 : 30). In Benzol löst es sich in etwa 20 Teilen zum Unterschied von Morphin, das darin unlöslich ist. Die wässrige und alkoholische Lösung des Narkotins reagiert neutral und besitzt keinen bitteren Geschmack. Die alkoholische Lösung ist optisch linksdrehend, die Lösung in verdünnter Salzsäure rechtsdrehend.

**Erkennungsproben.** In konz. Schwefelsäure löst sich Narkotin mit grünlichgelber Farbe, die bald in Gelb, dann Rötlichgelb und nach einigen Tagen in Himbeer- bis Kirschrot übergeht. — In Chlorwasser löst sich Narkotin mit gelbgrüner Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Rotbraun übergeht. — Erhitzt man 0,01 g Narkotin mit 20 Tropfen konz. Schwefelsäure und 1 bis 2 Tropfen 1proz. Rohrzuckerlösung 1 Minute lang auf dem Dampfbade, so geht die anfangs grünlichgelbe Lösung durch Gelb, Braungelb, Braun und Braunviolett in Blauviolett über. — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 469.

**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Narkotin soll sich in 5 ccm verdünnter Salzsäure klar und farblos lösen. — Schüttelt man 1 g Narkotin mit 10 ccm 5proz. Natronlauge, filtriert und versetzt das Filtrat mit Ammoniumchloridlösung, so darf sich im Laufe eines Tages keine Ausscheidung erkennen lassen. Schüttelt man 0,5 g Narkotin mit 20 ccm 2proz. Essigsäure, filtriert und verdunstet das Filtrat auf dem Dampfbade, so darf kein Rückstand hinterbleiben (Morphin und andere Basen). — 1 g Narkotin darf beim Trocknen bei 100° kaum an Gewicht verlieren. — 1 g Narkotin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

### Papaverin.



Molek.-Gew. 339,28.

**Eigenschaften.** Papaverin bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 147° schmilzt. In Wasser und Äther ist es schwer, in heißem Alkohol und Chloroform leicht löslich, ebenso löst es sich leicht in verdünnten Säuren. Die wässrige bzw. wässrig-alkoholische Lösung reagiert neutral oder schwach alkalisch gegen Lackmuspapier. Sie ist optisch inaktiv.

**Erkennungsproben.** Erwärmt man eine Lösung von Papaverin in konz. Schwefelsäure mit einer kleinen Menge Natriumarseniat, so färbt sich die Mischung dunkelviolett. Versetzt man dann die erkaltete Lösung mit Wasser und macht mit Natronlauge alkalisch, so erhält man eine fast schwarze Flüssigkeit. — Versetzt man eine Lösung von Papaverin in verdünnter Salpetersäure mit konz. Salpetersäure, so entsteht eine dunkelrote Färbung und eine Abscheidung von gelben Krystallen (Anderson). — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 471.

**Reinheitsprüfung.** In konz. Schwefelsäure soll sich 0,1 g Papaverin farblos oder doch nur mit ganz geringer rötlicher Färbung lösen (Kryptopin). — Löst man 1,7 g Papaverin in 100 ccm Chloroform, so soll die optische Drehung der Lösung im 10-cm-Rohr = Null sein. — Löst man 0,2 g Papaverin in 2 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, so soll in der Lösung weder durch Bariumchloridlösung noch durch Schwefelwasserstoffwasser eine Veränderung verursacht werden. — Wird 0,1 g Papaverin in 5 ccm Wasser und 1 ccm Essigsäure gelöst, so darf die Lösung höchstens schwache Opalescenz zeigen und darf weder durch Ammoniumoxalatlösung noch durch Calciumchloridlösung mehr als schwach opalisierend getrübt werden. — Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Papaverin in 1 ccm Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure mit Salpetersäure und filtriert, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden. — Trocknet man Papaverin bei 100°, so soll es kaum an Gewicht verlieren. — Verbrennt man 1 g Papaverin, so soll es nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

### Papaverinhydrochlorid.

$C_{20}H_{21}O_4N \cdot HCl$ . Molek.-Gew. 375,75.

(90,30%  $C_{20}H_{21}O_4N$ ; 9,70% HCl.)

**Eigenschaften.** Papaverinhydrochlorid bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das sich in Wasser leicht mit saurer Reaktion löst.

**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung des Papaverinhydrochlorids mit Jodlösung, so entsteht ein rotvioletter krystallinischer Niederschlag. Die wässrige Lösung gibt nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag.

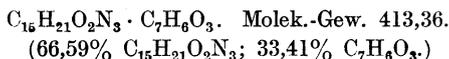
**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Papaverin löst sich in 5 ccm Schwefelsäure farblos oder nur mit schwach rötlicher Färbung. — Dampft man die wässrige Lösung (1 : 100) auf 40 ccm ein, so dürfen je 10 ccm dieser Lösung nach Zusatz von Salzsäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Bariumchloridlösung verändert werden. — Versetzt man 20 ccm der Lösung (1 : 100) mit etwas Ammoniakflüssigkeit und säuert mit Essigsäure an, so darf die Lösung durch Calciumchloridlösung nicht getrübt werden (Oxalsäure). — Versetzt man dieselbe Lösung mit Ammoniak, Essigsäure und Ammoniumoxalatlösung, so darf keine Trübung entstehen (Calciumsalze). — Man löst 2 g Papaverinhydrochlorid unter schwachem Erwärmen in 80 ccm Wasser, gibt die Lösung in einen Scheidetrichter und versetzt sie nach dem Erkalten

mit 80 ccm Äther, 40 ccm Alkohol und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit (10proz.). Man schüttelt gut durch, hebt die ätherische Lösung nach Trennung der Schichten ab, schüttelt die wässrige Lösung noch zweimal mit je 20 ccm Äther aus und dampft die vereinigten ätherischen Lösungen auf dem Dampfbaude vorsichtig zur Trockne ein. Der Rückstand wird über Schwefelsäure getrocknet. Er soll bei 147° schmelzen. Prüft man seine Lösung in Chloroform polarimetrisch (vgl. unter Papaverin), so soll das Drehungsvermögen = Null sein. — 1 g Papaverinhydrochlorid soll beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst 0,5 g Papaverinhydrochlorid in 25 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge auf Rosarot. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge entspricht 0,03757 (log. = 0,57484 — 2) g Papaverinhydrochlorid. Das Präparat soll einen Gehalt von 9,7% HCl aufweisen. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge entspricht 0,003647 (log. = 0,56194 — 3) g HCl.

**Anmerkung.** Auch das Papaverinsulfat  $(C_{20}H_{21}O_4N)_2 \cdot H_2SO_4$ , Molek.-Gewicht: 776,63, wird medizinisch gebraucht. Man prüft es entsprechend dem Hydrochlorid. Da im Handel auch das Papaverinsulfat,  $C_{20}H_{21}O_4N \cdot H_2SO_4$ , unter der Bezeichnung Papaverinsulfat geht, sowohl das eine wie das andere in wässriger Lösung sauer reagiert, ist ein besonderes Augenmerk auf die Titration mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge zu richten. Das sog. neutrale Sulfat darf nicht mehr als 12,63%  $H_2SO_4$  enthalten, während das Bisulfat 22,42%  $H_2SO_4$  enthält.

### Physostigminsalicylat.



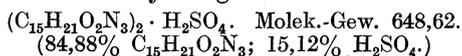
**Eigenschaften.** Physostigminsalicylat bildet farblose bis schwach gelbliche Krystalle, die gegen 180° schmelzen. Es löst sich in 85 Teilen Wasser und in 12 Teilen Alkohol (91proz.). Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral oder doch nur sehr schwach sauer. Das Deutsche Arzneibuch V. verlangt, daß die wässrige Lösung 1 : 100 Lackmuspapier nicht sofort rötet. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber auch im zerstreuten Tageslichte in einigen Stunden rötlich. Die Krystalle sind weniger lichtempfindlich.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung des Physostigminsalicylates 1 : 100 wird durch Eisenchloridlösung violett gefärbt (Reaktion der Salicylsäure). — Löst man wenige Milligramm Physostigminsalicylat in einigen Tropfen erwärmter Ammoniakflüssigkeit (10proz.) so erhält man eine gelbroth gefärbte Lösung. Man teilt diese Lösung in zwei Teile und verdampft sie auf dem Dampfbaude zur Trockne. Den einen Verdampfungsrückstand (er zeigt eine blaue bis blaugraue Färbung) löst man in Alkohol, wobei man eine blaue Lösung erhält, die auf Zusatz von Essigsäure eine rote Farbe und starke Fluorescenz annimmt. Den anderen Verdampfungsrückstand löst man in 1 Tropfen

Schwefelsäure. Man erhält eine grüne Lösung, die auf Zusatz von Alkohol rot und beim Verdunsten des Alkohols wieder grün wird.

**Reinheitsprüfung.** Löst man 0,05 g Physostigminsalicylat in 1 ccm Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung, die allmählich gelb wird. — Trocknet man Physostigminsalicylat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es kaum an Gewicht verlieren. — Beim Verbrennen darf 1 g Physostigminsalicylat nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Die Lösung des Physostigminsalicylates in Alkohol 1 : 20 sei farblos, klar und neutral gegen Lackmuspapier.

### Physostigminsulfat.



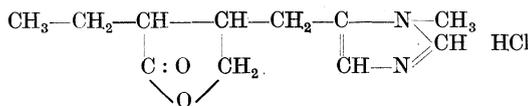
**Eigenschaften.** Physostigminsulfat bildet ein fast weißes, an feuchter Luft zerfließendes, krystallinisches Pulver, das sich in Wasser und Alkohol leicht mit neutraler Reaktion löst.

**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung des Physostigminsulfates (1 : 100) mit Bromwasser, so entsteht ein gelblicher Niederschlag. — Versetzt man die Lösung mit Chlorkalklösung, so färbt sie sich rot, bei Überschuß des Reagens wird sie farblos. — Bringt man 1 ccm der wässrigen Lösung (1 : 100) nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit auf dem Dampfbade zur Trockne, so hinterbleibt ein blau bis blaugrau gefärbter Rückstand, der sich in Alkohol mit blauer Farbe löst. Auf Zusatz von Essigsäure wird die Lösung rot gefärbt und nimmt eine sehr deutliche Fluorescenz an. — Versetzt man den ammoniakalischen Trockenrückstand mit 1 Tropfen Schwefelsäure, so erhält man eine grüne Lösung, die auf Zusatz von Alkohol rot wird und beim Verdunsten des Alkohols wieder die grüne Färbung annimmt. — Löst man ein Körnchen Physostigminsulfat in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so entsteht eine gelbe Lösung, die sich beim Erwärmen dunkler bis organgegelb färbt und beim Eindampfen bis zur Trockne einen grünen Rückstand hinterläßt. Dieser löst sich in Alkohol mit grüner Färbung, in verdünnter Salpetersäure mit Fluorescenzerscheinungen (im durchfallenden Licht grünlichgelb, im auffallenden Licht blutrot fluoreszierend). — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 472. — Die wässrige Lösung des Physostigminsulfates wird durch Bariumchloridlösung weiß gefällt.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Physostigminsulfates wird auf Zusatz von Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt (Salicylat). — Die wässrige Lösung 1 : 100 darf Lackmuspapier höchstens schwach röten. — 1 g Physostigminsulfat darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Einen etwaigen Feuchtigkeitsgehalt findet man bei der quantitativen Bestimmung.

**Quantitative Bestimmung.** Man wiegt 0,5 g Physostigminsulfat unter Berücksichtigung seiner hohen Wasseranziehung ab und titriert sie in alkoholischer Lösung unter Zuhilfenahme von Poiriers Blau mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge (wie bei Arecolinhydrobromid näher beschrieben). 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge entspricht 0,03243 (log. = 0,51095 - 2) g Physostigminsulfat.

**Pilocarpinhydrochlorid.**



Molek.-Gew. 244,67. (85,07% C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; 14,93% HCl.)

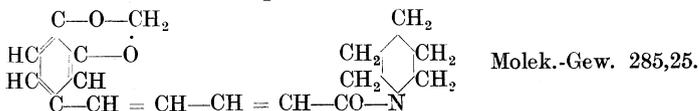
**Eigenschaften.** Pilocarpinhydrochlorid bildet weiße, hygroskopische, schwach bitter schmeckende Krystalle (Nadeln oder Blättchen), die gegen 200° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer gegen Lackmuspapier. Sie ist optisch rechtsdrehend.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung des Pilocarpinhydrochlorids (1 : 100) wird durch Jodlösung, Bromwasser, Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung gefällt; durch Ammoniakflüssigkeit und Natronlauge wird sie nicht getrübt. Nur die konzentrierte wässrige Lösung wird durch Natronlauge getrübt. — Befeuchtet man eine innige Mischung von 0,1 g Pilocarpinhydrochlorid und 0,1 g Quecksilberchlorür mit verdünntem Alkohol, so färbt sie sich schwarz. — Schüttelt man die Lösung von 0,01 g Pilocarpinhydrochlorid in 5 ccm Wasser nach Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, 1 ccm verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung (0,3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und 1 Tropfen Kaliumdichromatlösung mit 1 ccm Benzol, so nimmt dieses eine blauviolette Färbung an. — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 472.

**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Pilocarpinhydrochlorid soll sich in 1 ccm Schwefelsäure ohne Färbung lösen (organische Stoffe). — 0,1 g Pilocarpinhydrochlorid soll sich in 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) nur mit schwach grünlicher Färbung lösen (fremde Alkaloide). — Die wässrige Lösung (1 : 20) darf sich auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit nicht trüben. — Trocknet man Pilocarpinhydrochlorid bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es kaum an Gewicht verlieren. — Verbrennt man 1 g Pilocarpinhydrochlorid, so darf nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterbleiben.

**Quantitative Bestimmung.** Pilocarpinhydrochlorid kann mit Hilfe von Poiriers Blau in alkoholischer Lösung mit <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge titriert werden, wie bei Arecolinhydrobromid beschrieben wurde. 1 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge entspricht 0,02446 (log. = 0,38846 - 2) g Pilocarpinhydrochlorid.

**Piperin.**



**Eigenschaften.** Piperin bildet farblose bis gelbliche monokline Prismen, die bei 130° schmelzen. Es löst sich in Wasser fast gar nicht, leicht in Chloroform (1 : 2), in Äther (1 : 40) und in Alkohol (1 : 25), namentlich in siedendem Alkohol (1 : 1). Die alkoholische Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral. Sie ist optisch inaktiv.

**Erkennungsproben.** Erwärmt man Piperin mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,3), so bildet sich eine orangerote Ausscheidung, die sich in Natronlauge mit tieferer Farbe löst. — Verreibt man einige Kryställchen Piperin mit etwas Titansäureanhydrid ( $\text{TiO}_2$ ) und befeuchtet die Mischung auf einer Glasplatte oder in einem Porzellanschälchen mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Mischung sofort bräunlich bis schwärzlich und dunkelgrün (Reichard). Als ausschlaggebend können diese Reaktionen für die Identifizierung des Piperins nicht betrachtet werden, ebenso wenig wie andere Reaktionen von Hager (Pharmaz. Zentralhalle 1872, 1 oder Chem. Zentralblatt 1872, 96) und Reichard (Pharmaz. Zentralhalle 1905, 935). Charakteristisch, aber etwas zeitraubend ist der Nachweis des Piperins durch seine Spaltprodukte Piperidin und Piperinsäure, namentlich der letztgenannten. Zu diesem Zwecke erhitzt man 1 Teil Piperin mit 5 Teilen Alkohol und 1 Teil Kaliumhydroxyd 20 bis 24 Stunden lang am Rückflußkühler. Das sich hierbei krystallinisch abscheidende Kaliumsalz der Piperinsäure wird aus Wasser umkrystallisiert, in wässriger Lösung mittels Salzsäure die in Wasser fast unlösliche Piperinsäure abgeschieden und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält sie so in gelben verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 215 bis 217°.

**Reinheitsprüfung.** Neben dem Schmelzpunkt geben Farblosigkeit und Geschmacklosigkeit eigentlich schon genügende Gewähr für ein einwandfreies Präparat. Wenn man einige Kryställchen auf die Zunge bringt, so darf kein brennend scharfer Geschmack zu bemerken sein. Erst nach längerer Zeit macht sich ein scharfer Geschmack bemerkbar. — Beim Trocknen bei 100° darf Piperin keinen Gewichtsverlust erleiden. — 1 g Piperin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Schüttelt man 1 g Piperin mit 25 ccm Wasser während einer Viertelstunde öfter um, filtriert und dampft das Filtrat ein, so darf kein wägbarer Rückstand hinterbleiben.

### Scopolaminhydrobromid.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HBr} + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Molek.-Gew. 438,24.  
(69,20%  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ ; 18,47% HBr; 12,33%  $\text{H}_2\text{O}$ .)

**Eigenschaften.** Scopolaminhydrobromid (Hyoscin-, Atroscinhydrobromid) bildet ansehnliche, farblose, rhombische Krystalle, die über Schwefelsäure getrocknet, gegen 190° schmelzen. In Wasser löst es sich leicht mit schwach saurer Reaktion. Die Lösung schmeckt bitter und kratzend. In Alkohol ist es gleichfalls leicht löslich, wenig hingegen in Äther und Chloroform. Die wässrige Lösung dreht links; auf wasserfreies Salz bezogen ist  $\alpha_D = -24^\circ 45'$  für die 5proz. Lösung.

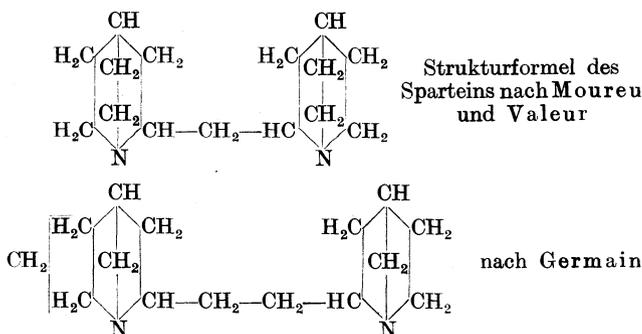
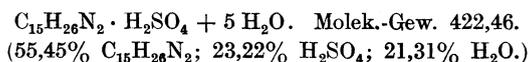
**Erkennungsproben.** Bringt man 0,01 g Scopolaminhydrobromid mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade zur Trockne, so erhält man einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, der sich nach dem Erkalten mit alkoholischer Kalilauge violett färbt. — Die wässrige Lösung des Scopolaminhydrobromids (1 : 100) wird durch Quecksilberkaliumjodid-, Quecksilberchlorid-, Jodsäure-, Pikrinsäure- und Phos-

phorwolframsäurelösung gefällt, nicht hingegen durch Gerbsäurelösung. — Die wässrige Lösung (1 : 60) wird durch Ammoniakflüssigkeit nicht verändert, während Natronlauge im Überschuß eine weiße Trübung verursacht. — Die wässrige Lösung wird durch Silbernitrat gelblich gefällt. — Andere Erkennungsproben siehe Reichard, Pharmaz. Zentralhalle 1907, 659.

**Reinheitsprüfung.** Versetzt man 5 ccm der wässrigen Lösung des Scopolaminhydrobromids (1 : 100) mit 1 Tropfen 0,1proz. Kaliumpermanganatlösung, so darf die rote Färbung der Mischung innerhalb 5 Minuten nicht verschwinden (Apoatropin). — Trocknet man 1 g Scopolaminhydrobromid bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht wesentlich mehr als 0,1233 g an Gewicht verlieren. — Beim Verbrennen darf 1 g Scopolaminhydrobromid nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

**Quantitative Bestimmung.** Man titriert eine Lösung von 0,5 g Scopolaminhydrobromid in 100 ccm Alkohol unter Zuhilfenahme von Poiriers Blau mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge, wie bei Arecolinhydrobromid beschrieben wurde. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge entspricht 0,04383 (log. = 0,64177 — 2) g Scopolaminhydrobromid oder 0,03033 (log. = 0,48187 — 2) g Scopolamin oder 0,03842 (log. = 0,58456 — 2) g wasserfreiem Scopolaminhydrobromid.

### Sparteinsulfat.



**Eigenschaften.** Sparteinsulfat (Lupinidinsulfat) bildet farblose Kristalle oder ein weißes krystallinisches Pulver, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder bei 100° bei etwa 125° zu erweichen beginnt und bei etwa 140° geschmolzen ist. Es löst sich sehr leicht in Wasser (1 : 2) und Alkohol (1 : 5) mit schwach saurer Reaktion und bitterem Geschmack. In Äther und Chloroform ist es fast unlöslich. Die Lösungen des Sparteins (der freien Base) sind linksdrehend, in Chloroform  $\alpha_D = -16^\circ 42'$ , in Alkohol  $\alpha_D = -14^\circ 6'$ .

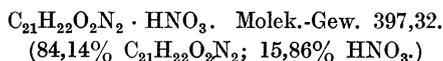
**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung des Sparteinsulfates (1 : 20) wird durch Jodjodkalium-, Gerbsäure- und Kaliumferrocyanid-

lösung gefällt. — Die wässrige Lösung (1 : 10) wird durch Natronlauge getrübt; die freie Base fließt allmählich zu öligen Tröpfchen zusammen, die sich beim Schütteln mit Chloroform in diesem lösen. Diese Lösung ist linksdrehend (siehe oben). — Bereitet man auf dieselbe Weise eine ätherische Lösung der freien Base, trocknet sie mit geglühtem Kaliumcarbonat, filtriert und schüttelt 1 Minute lang mit trockenem Schwefel, so bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein hochroter Niederschlag, der auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet (Jorissen). — Die wässrige Lösung des Sparteinsulfates wird nach Zusatz von Salzsäure durch Bariumchloridlösung weiß gefällt. — Mikrochemische Reaktionen des Sparteins siehe Tunmann, Apoth.-Ztg. 1917, 100.

**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Sparteinsulfat löst sich in 5 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auf; auch ein Zusatz von Eisenchloridlösung bringt keine Veränderung hervor. In Salpetersäure löst sich das Präparat gleichfalls ohne Färbung (organische Stoffe, fremde Alkaloide). — Versetzt man 0,15 g Sparteinsulfat mit 5 Tropfen alkoholischer Kalilauge und 20 Tropfen Chloroform, so darf beim Erhitzen dieser Mischung kein Isonitrilgeruch auftreten (Anilinsulfat und andere Anilinverbindungen). — Die Lösung von 0,1 g Sparteinsulfat in 2 ccm Schwefelsäure darf sich auf Zusatz von einem Körnchen Kaliumdichromat nicht violett färben (Strychnin), sie soll vielmehr eine grüne Färbung annehmen. — 1 g Sparteinsulfat darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. — Trocknet man 1 g Sparteinsulfat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so soll es 0,213 g an Gewicht verlieren. Damit ist der Krystallwassergehalt von 21,3% festgestellt, der einem Sparteinsulfat mit 5 H<sub>2</sub>O entspricht. Sparteinsulfat kann nämlich auch mit 3 und mit 8 H<sub>2</sub>O hergestellt werden. Ein unvorschriftsmäßiger Wassergehalt würde sich auch bei der quantitativen Bestimmung ergeben.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst 0,5 g Sparteinsulfat in 100 ccm Alkohol und titriert unter Zuhilfenahme von Poiriers Blau mit <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge, wie bei Arecolinhydrobromid beschrieben wurde. 1 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge entspricht 0,01171 (log. = 0,06856 — 2) g Spartein oder 0,01662 (log. = 0,22063 — 2) g wasserfreiem Sparteinsulfat oder 0,02112 (log. = 0,32469 — 2) g Sparteinsulfat + 5 H<sub>2</sub>O.

### Strychninnitrat.



**Eigenschaften.** Strychninnitrat bildet sehr bitter schmeckende, farblose Krystallnadeln. Es löst sich in 90 Teilen kaltem und in 3 Teilen siedendem Wasser, in 70 Teilen Alkohol (91 proz.) und 5 Teilen siedendem Alkohol. Die Lösungen reagieren neutral auf Lackmuspapier. In Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es fast unlöslich.

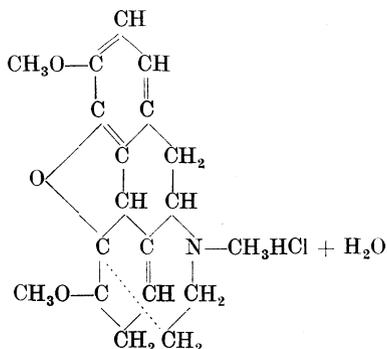
**Erkennungsproben.** Kocht man ein Kryställchen Strychninnitrat mit Salzsäure (spez. Gewicht 1,126), so färbt sich die Lösung rot. —

Bringt man die rotgelben Kryställchen, die man durch Mischen der wässrigen Strychninnitratlösung mit Kaliumdichromatlösung erhält, nach dem Abwaschen mit etwas Wasser in Schwefelsäure, so nehmen sie eine vorübergehende blauviolette Färbung an. — Verreibt man die Lösung von 0,05 g Strychninnitrat in 1 ccm Schwefelsäure mit einem Körnchen Kaliumpermanganat, so nimmt die Lösung vorübergehend eine blauviolette Färbung an. — Fällt man aus der wässrigen Lösung des Strychninnitrat mittels Natriumcarbonat die freie Base, wäscht sie mit Wasser aus und krystallisiert sie aus siedendem Alkohol um, so erhält man sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure vom Schmelzp. 265 bis 266°. — Schichtet man eine Lösung von 0,01 g Strychninnitrat in 5 ccm Wasser über Diphenylaminschwefelsäure (Lösung von 0,1 g Diphenylamin in 10 ccm Schwefelsäure), so entsteht an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten ein tiefblauer Ring. — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 475.

**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Strychninnitrat löst sich in Schwefelsäure ohne Färbung auf (organische Stoffe). — Verreibt man 0,05 g Strychninnitrat mit 1 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,15), so darf nur eine gelbliche, aber keine rote Färbung auftreten (Brucin). — Trocknet man Strychninnitrat bei 100°, so darf es kaum an Gewicht verlieren. — Verbrennt man 1 g Strychninnitrat, so darf nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterbleiben.

**Quantitative Bestimmung.** Man löst 0,5 g Strychninnitrat in 100 ccm Alkohol und titriert es unter Zuhilfenahme von Poiriers Blau mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge, wie bei Arecolinhydrobromid beschrieben. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge entspricht 0,03973 (log. = 0,59912 - 2) g Strychninnitrat.

### Thebainhydrochlorid.



Molek.-Gew. 365,76.

(85,10%  $C_{19}H_{21}O_3N$ ; 9,97% HCl; 4,93%  $H_2O$ .)

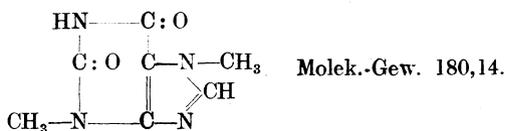
**Eigenschaften.** Thebainhydrochlorid bildet ein weißes bis gelbliches krystallinisches Pulver, das sich in Wasser und Alkohol, namentlich beim Erwärmen, löst. Die Lösungen reagieren neutral gegen Lackmuspapier. Die wässrige Lösung des Thebainhydrochlorids ist linksdrehend:  $\alpha_D = -161^\circ$ .

**Erkennungsproben.** Man löst 1 g Thebainhydrochlorid in 20 ccm heißem Wasser und gibt 5 ccm Natriumcarbonatlösung zu. Nach dem Erkalten schüttelt man die Mischung mit 50 ccm Äther aus, hebt diesen ab und schüttelt noch zweimal mit je 25 ccm Äther. Die vereinigten ätherischen Lösungen der freien Base werden filtriert und auf dem Dampfbade bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure schmilzt das so erhaltene Thebain bei 191 bis 193°. Es ist geschmacklos, in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (auch in Anilin, Pyridin und Piperidin). Die alkoholisch-wässrige Lösung reagiert alkalisch und ist optisch linksdrehend. — In Schwefelsäure löst es sich mit roter Färbung, die allmählich in Gelbrot übergeht, in Salpetersäure mit gelber Färbung. Erwärmt man etwas Thebain mit Chlorwasser, so färbt sich die Lösung rot.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Thebainhydrochlorid gibt mit 10 ccm Wasser eine farblose, klare, neutral reagierende Flüssigkeit. — Versetzt man 1 ccm der 0,1 proz. wässrigen Lösung mit 4 Tropfen einer frisch bereiteten wässrigen Lösung von Kaliumferricyanid (1 proz.) und 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung, so darf sich die Mischung nicht sofort blau färben (Morphin). — Löst man 0,2 g Thebainhydrochlorid in 10 ccm Wasser und gibt 4 Tropfen Natriumacetatlösung (10 proz.) zu, so darf sich die Mischung nicht trüben (Narcotin, Papaverin). — Die wässrige Lösung (1:100) darf durch Bariumchloridlösung nicht verändert werden.

**Quantitative Bestimmung.** Am schnellsten kommt man zum Ziele, wenn man die Bestimmung titrimetrisch mit Silbernitratlösung vornimmt. Man löst zu diesem Zwecke 0,5 g Thebainhydrochlorid in 30 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Salpetersäure und versetzt mit 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung. Nach dem Umschütteln werden 3 ccm Eisenammoniakalaunlösung zugegeben und mit  $\frac{n}{10}$ -Rhodanammiumlösung das überschüssige Silbernitrat zurücktitriert. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung entspricht 0,03477 (log. = 0,54120 - 2) g wasserfreiem Thebainhydrochlorid oder 0,03657 (log. = 0,56312 - 2) g Thebainhydrochlorid + H<sub>2</sub>O.

### Theobromin.



**Eigenschaften.** Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) bildet ein weißes, krystallinisches, geruchloses, bitterschmeckendes Pulver, das bei ungefähr 290° zum größten Teil unzersetzt sublimiert, ohne vorher zu schmelzen. Es löst sich in ca. 1600 Teilen kaltem und in 150 Teilen siedendem Wasser, in etwa 4000 Teilen kaltem und 400 Teilen siedendem absolutem Alkohol und in 100 Teilen siedendem Chloroform. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Theobromin löst sich in Mineralsäure und in verdünnten Alkalien. Die Lösungen sind optisch inaktiv.

**Erkennungsproben.** Dampft man Theobromin mit Chlorwasser auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen rötlichgelben Rückstand, der sich mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit purpurrot färbt. — Löst man 0,1 g Theobromin in einer heißen Mischung von 1 ccm Salpetersäure und 2 ccm Wasser und gibt 10 ccm Silbernitratlösung (10 Proz.) zu, so entsteht eine Trübung, die beim Erhitzen wieder verschwindet. Beim Erkalten der Mischung bilden sich farblose Nadeln. — Versetzt man eine heiße Lösung von 0,1 g Theobromin in 1 ccm Salzsäure und 2 ccm Wasser mit 10 ccm  $\frac{2}{10}$ -Jodlösung, so entsteht ein reichlicher schwarzer Niederschlag. Nach dem Absetzen dieses Niederschlages gießt man die Flüssigkeit ab und löst den Niederschlag in 10 ccm Kaliumjodidlösung unter Erwärmen auf. Beim Erkalten der Mischung bilden sich grünlichschwarze Nadeln (Tetraiodtheobromin). — Man löst 0,1 g Theobromin in 1 ccm Salzsäure und 2 ccm Wasser und gibt 10 ccm gesättigtes Bromwasser zu. Jetzt tariert man Glas und Inhalt und entfernt den Überschuß des Broms durch Kochen. Ist die Mischung farblos geworden, ergänzt man mit Wasser zum ursprünglichen Gewicht. Versetzt man 2 ccm der so erhaltenen Lösung mit 1 Tropfen einer 5 Proz. Ferrosulfatlösung und 2 bis 3 Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so entsteht eine intensiv indigoblaue Färbung (François, Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, I, 521). — Zur Unterscheidung von Coffein und Theobromin gibt Gérard (Journ. de Pharm. et de Chim. 1906, I, 476) folgende Reaktion an: Man versetzt eine Mischung von 0,05 g Theobromin, 3 ccm Wasser und 6 ccm Natronlauge mit 1 ccm 10 Proz. Silbernitratlösung, erwärmt auf 60° und läßt die so entstandene klare Lösung erkalten. Hierbei erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen Gallerte. Coffein gibt diese Reaktion nicht. — Als einfachste Methode zur Unterscheidung von Coffein und Theobromin kann man die von Tunmann (Apoth.-Ztg. 1918, 448) benutzen. Man zerreibt auf einem Objektträger einige Kryställchen mit einem Tropfen konz. Salpetersäure und erwärmt, bis sich ein farbloser Rand bildet. Coffeinnitrat scheidet sich in sehr langen Nadeln oder sehr langen flachen Prismen ab, zwischen denen da und dort kleine sechseckige Plättchen auftreten; Theobromin bildet hingegen kurze, derbe, wetzsteinförmige Krystalle oder Rauten, die zu drusenförmigen und rosettenartigen Gebilden zusammenwachsen. Für gewöhnlich dürfte aber die Löslichkeit des Coffeins und Theobromins in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff genügenden Aufschluß geben, denn Coffein löst sich in 10 Teilen Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur, während Theobromin in dieser Menge Chloroform so gut wie unlöslich ist. Auch in Tetrachlorkohlenstoff ist Coffein löslich, Theobromin aber nicht.

**Reinheitsprüfung.** Theobromin soll sich in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Ammoniakflüssigkeit ohne Färbung lösen. Die kalt gesättigte Lösung in Wasser darf durch Jodlösung nicht gefällt werden (fremde Alkaloide). — 0,1 g Theobromin muß sich in 5 ccm verdünnter Salzsäure vollkommen und klar lösen (Stärke). — Schüttelt man 0,1 g Theobromin mit 10 ccm Chloroform während einer Stunde wiederholt

durch und filtriert, so dürfen 3 ccm des Filtrates beim Verdampfen auf dem Wasserbade nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen (Coffein). — Trocknet man 1 g Theobromin bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es kaum an Gewicht verlieren. — Erhitzt man 1 g Theobromin, so muß es sich vollkommen verflüchtigen. Der unverbrennliche Rückstand darf nicht mehr als 0,001 g betragen.

**Anmerkung.** An Stelle des Theobromins werden in der Therapie zumeist die in Wasser leicht löslichen Doppelverbindungen des Theobrominnatriums mit Natriumacetat, Natriumbenzoat und Natriumsalicylat verwendet. Die Untersuchung des gebräuchlichsten dieser Präparate soll im folgenden besprochen werden.

### Theobrominnatriosalicylat.

**Eigenschaften.** Das Theobrominnatriosalicylat (Theobrominnatrium-Natriumsalicylat) ist ein weißes, geruchloses, süßsalzig und laugenhaft schmeckendes Pulver, das eine Mischung von Theobrominnatrium und Natriumsalicylat darstellt. Sein Gehalt an Theobromin beträgt annähernd 45%. Es löst sich in der gleichen Menge Wasser. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier und wird durch Säuren, auch durch Kohlensäure (der Luft) gefällt bzw. getrübt.

**Erkennungsproben.** Säuert man die wässrige Lösung des Theobrominnatriosalicylates (0,1 : 10) mit Essigsäure an und gibt Eisenchlorid zu, so färbt sich die Mischung sofort violett (Salicylsäure). — Zur Identifizierung des Theobromins isoliert man dieses oder verwendet das bei der quantitativen Bestimmung des Theobrominnatriosalicylates gewonnene Theobromin (vgl. weiter unten) und führt damit die oben (unter Theobromin) genannten Erkennungsproben aus.

**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Theobrominnatriosalicylat muß sich in 1 ccm Schwefelsäure ohne Färbung und ohne Aufbrausen lösen (Zersetzungsprodukte, Natriumcarbonat). — 1 g Theobrominnatriosalicylat soll sich in 5 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge klar auflösen (Möbler). Damit wird die beim Lagern unter Umständen vor sich gegangene Zersetzung von 20% des Präparates (in Theobromin und Natriumcarbonat) als zulässige Höchstgrenze erklärt. — Aus der wässrigen Lösung wird durch Salzsäure sowohl Salicylsäure als auch nach einiger Zeit Theobromin als weißer Niederschlag abgeschieden, der von Natronlauge, nicht aber von Ammoniakflüssigkeit vollkommen gelöst wird. Werden 10 ccm dieser Lösung mit 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt, so darf der Verdunstungsrückstand des Chloroforms für 1 g Theobrominnatriosalicylat höchstens 0,005 g betragen (Coffein). — Trocknet man 1 g Theobrominnatriosalicylat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,1 g an Gewicht einbüßen. — Wird 1 g des wasserfreien Salzes in etwa 100 ccm ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser gelöst, so sollen nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung höchstens 2,5 ccm n-Salzsäure zur Neutralisation verbraucht werden (freies Ätznatron). — 1 g des wasserfreien Präparates, in etwa 400 ccm Wasser gelöst, soll nach Zusatz von Methylorangefärbung höchstens 2,9 ccm n-Salzsäure zur Neutralisation benötigen (gebundenes Ätz-

natron). — Wird 1 g des wasserfreien Salzes in etwas Wasser gelöst, mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und die so abgeschiedene Salicylsäure mit Äther vollkommen ausgeschüttelt, die gesammelten Äthermengen verdampft und der Rückstand in neutralisiertem Alkohol und etwas Wasser gelöst, so sollen bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator 26,5 bis 27,5 ccm  $n/_{10}$ -Natronlauge zur Neutralisation verbraucht werden (entsprechend einem Gehalt von 42 bis 44% Natriumsalicylat). Vgl. Frey, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. **1909**, 434.

**Quantitative Bestimmung.** 2 g Theobrominnatriosalicylat werden in einem Porzellanschälchen in 10 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Diese Lösung wird mit etwa 5 ccm oder so viel n-Salzsäure versetzt, daß Lackmuspapier kaum merklich gerötet wird. Hierauf wird 1 Tropfen verdünnte Ammoniakflüssigkeit zugefügt und die jetzt sehr schwach alkalische Mischung nach gutem Umrühren 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird alsdann auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter von 8 cm Durchmesser gebracht, Filter und Niederschlag viermal mit je 5 ccm kaltem Wasser gewaschen, der Niederschlag im Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Sein Gewicht soll mindestens 0,8 g betragen. Diese Methode (des Deutschen Arzneibuches) gibt keine absoluten, sondern nur Vergleichswerte, da ein Teil des Theobromins in der Mutterlauge gelöst bleibt. Man muß zu der nach dieser Methode gefundenen Theobrominmenge, erhalten aus 2 g Theobrominnatriosalicylat, im Durchschnitt 0,08 g Theobromin zurechnen, um den annähernd richtigen Gehalt zu erfahren.

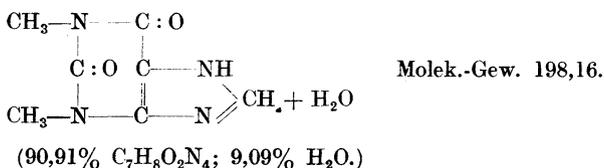
Moßler (Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. **1919**, 149 u. 155; Zeitschr. f. analyt. Chemie **59**, 333; 1920) schlägt folgende Methode vor: 1 g des bei 100° getrockneten Theobrominnatriosalicylates wird in einem kleinen Kolben unter Erwärmen in 5 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrotlösung mit n-Salzsäure bis zum Eintritt der Rosafärbung titriert (theoretisch: 2,6 ccm erforderlich). Hierauf fügt man 16 ccm konz. Salzsäure zu, erhitzt bis zum Eintritt klarer Lösung, kühlt unter der Wasserleitung ab, gibt 20 ccm Äther zu und schüttelt den verschlossenen Kolben einige Zeit, bis die Lösung der ausgeschiedenen Salicylsäure erfolgt ist. Alsdann bringt man den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit etwas Äther und verdünnter Salzsäure in einen Scheidetrichter. Die wässrige Lösung läßt man in den Kolben zurückfließen, wäscht die ätherische Lösung im Scheidetrichter zweimal mit kleinen Mengen Wasser, die man zu der wässrig-salzsäuren Lösung im Kolben gibt, und treibt den in der wässrigen Lösung enthaltenen Äther durch Erhitzen aus. Die restierende (salzsaures Theobromin enthaltende) Flüssigkeit wird in einem Schälchen auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft. Ist kein Geruch nach Salzsäure mehr zu bemerken, wird der Rückstand zweimal mit 2 bis 3 ccm Ammoniakflüssigkeit übergossen und eingedampft, um damit die an das Theobromin gebundene Salzsäure zu binden. Man gibt dann 10 ccm Wasser zu, zerreibt den Rückstand mit dem Glasstab und läßt etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Jetzt bringt man das Theobromin auf ein getrock-

netes und gewogenes Filter von 7 bis 8 cm Durchmesser, indem man das Filtrat immer wieder zum Ausspülen des Schälchens verwendet, wäscht dann zweimal mit je 5 ccm Wasser nach und trocknet dann Filter und Inhalt bei 100° bis zur Gewichtskonstanz (theoretisch 0,474 g Theobromin). Diese Bestimmungsmethode soll zuverlässigere Resultate ergeben als die des Deutschen Arzneibuches V. — Eine weitere Methode, welche auf 0,1% genaue Resultate liefern soll, gibt Anneler an (Pharmaz. Ztg. 1910, 205). Hiernach wird 1 g Theobrominnatriosalicylat in einem kleinen Scheidetrichter in etwa 10 ccm Wasser gelöst, durch Zusatz von 3 ccm Salzsäure (10 proz.) Theobromin und Salicylsäure ausgefällt und die Flüssigkeit nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und konz. Bariumhydroxydlösung (bis zur Rotfärbung) mit einer 20 proz. Lösung von Phenol in Chloroform dreimal ausgeschüttelt. Man dampft Chloroform und Phenol auf dem Dampfbade ab, wobei reines Theobromin hinterbleibt, das gewogen wird.

Über die Bestimmung des Theobromins als Theobrominsilber gewichts- und maßanalytisch, ferner über dessen Trennung von Coffein siehe Kunze, Zeitschr. f. analyt. Chemie 33, 26; 1894; 59, 336; 1920; sowie Emery und Spencer, Chem. Zentralblatt 1919, II, 209; Bayer, Pharmaz. Post 1918, 557.

Bei der Moßlerschen Methode kann man gleichzeitig auch die Salicylsäure mitbestimmen. Zu diesem Zwecke verdunstet man die bei der Ausschüttelung mit Äther erhaltene ätherische Lösung der Salicylsäure, trocknet die Salicylsäure bei 100° etwa 20 Minuten lang und wiegt sie (theoretisch: 0,363 g), oder man titriert sie mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge berechnet man mit 0,0138 g Salicylsäure (theoretisch müßten 26,3 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge verbraucht werden). Moßler geht hierbei von der Voraussetzung aus, daß ein gutes Präparat mindestens 45% Theobromin, 41,6 bis 42,6% Natriumsalicylat und 10 bis 10,8% Natriumhydroxyd enthalten muß.

### Theophyllin.



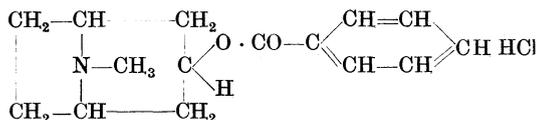
**Eigenschaften.** Theophyllin (Theocin, 1, 3-Dimethylxanthin) bildet feine weiße, geruchlose, schwach bitter schmeckende Nadeln oder monokline Tafeln, die bei 264 bis 265° schmelzen (Theocin schmilzt bei 268°, vgl. Mercks Jahresber. 1902, 162). Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in Wasser (etwa 1 : 200) und Alkohol nur sehr wenig, leicht hingegen bei Siedetemperatur. Die Lösungen reagieren gegen Lackmuspapier neutral. In verdünnten Alkalien und Ammoniak ist Theophyllin leicht löslich, in Äther unlöslich.

**Erkennungsproben.** Verdampft man 0,05 g Theophyllin mit 5 ccm Chlorwasser oder Bromwasser auf dem siedenden Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt ein gelbroter Rückstand, der sich mit wenig Ammoniakflüssigkeit schön purpurrot färbt. Verdampft man hingegen Theophyllin mit Kaliumchlorat und Salzsäure zur Trockne und gibt Ferrosulfatlösung und dann wenig Ammoniakflüssigkeit zu, so entsteht eine indigoblaue Färbung. — Versetzt man die kalt gesättigte wässrige Lösung des Theophyllins mit Gerbsäurelösung, so entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuß des Reagens wieder löst. Bromwasser und Jodlösung verursachen keine Trübung. — Versetzt man die Lösung des Theophyllins in verdünnter Ammoniakflüssigkeit mit Silbernitratlösung, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der sich in überschüssiger Salpetersäure löst. — Schüttelt man die Lösung von Theophyllin in 25proz. Salzsäure mit Bromwasser, so bilden sich gelbe Nadeln. — Versetzt man die Lösung von Theophyllin in verdünnter Natronlauge mit Ehrlichs Diazoreagens (vgl. Mercks Reag.-Verz. 1916, 108), so entsteht eine rote Färbung. Versetzt man eine Lösung von Theophyllin in verdünnter Essigsäure mit Mercuriacetatlösung, so tritt sofort eine Fällung ein. (Unterschied von Coffein und Theobromin.)

**Reinheitsprüfung.** Löst man 0,1 g Theophyllin in 1 ccm Schwefelsäure, so darf keine Färbung auftreten (organische Stoffe). — In 1 ccm Salpetersäure löst sich 0,1 g Theophyllin ebenfalls ohne Färbung (Alkaloide). — Auch in 1proz. Ammoniakflüssigkeit soll es sich farblos lösen. — Trocknet man 1 g Theophyllin bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so soll es nicht mehr als 0,091 g an Gewicht verlieren. — Verbrennt man 1 g Theophyllin, so darf keine Verkohlung eintreten und der unverbrennliche Rückstand darf nicht mehr als 0,001 g betragen.

### Tropacocainhydrochlorid<sup>1)</sup>.

#### Salzsaures Benzoylpseudotropein.



Molek.-Gew. 281,71. (87,04% C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>; 12,96% H Cl.)

Weißes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser sehr leicht, in kaltem absolutem Alkohol schwer löslich ist. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral und ist optisch inaktiv. Schmelzpt. 271° unter Zersetzung.

**Erkennungsproben.** In der wässrigen Lösung (0,1 : 10) ruft Jodlösung einen braunen, Kaliumbichromatlösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen hellorangefarbenen Niederschlag hervor.

<sup>1)</sup> Nach E. Mercks Prüfungsvorschriften für die pharmaz. Spezialpräparate. Darmstadt 1919.

Die Lösung von 0,1 g Tropacocainhydrochlorid in 2 ccm Wasser zeigt nach Zusatz von 3 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 4) eine milchige Trübung, die beim Schütteln mit Äther verschwindet. Wird der Äther von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und verdunstet, so hinterbleibt ein farbloses Öl, welches beim Stehen über Schwefelsäure nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die erstarrte Masse, deren alkoholische Lösung gegen feuchtes Lackmuspapier stark alkalisch reagiert, schmilzt bei 49°.

**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Tropacocainhydrochlorid soll sich in 1 ccm konz. Schwefelsäure ohne Färbung lösen.

0,5 g dürfen beim Trocknen bei 80° keinen Gewichtsverlust erleiden.

0,1 g darf nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** 0,25 g Tropacocainhydrochlorid werden in absolutem Alkohol gelöst und unter Anwendung von Poiriersblau als Indikator in der bei Arecolinhydrobromid beschriebenen Weise mit  $n_{10}$ -Kalilauge titriert.

1 ccm  $n_{10}$ -Kalilauge = 0,028171 g Tropacocainhydrochlorid (log. = 0,44981 - 2).

### Yohimbin.

$C_{21}H_{24}N_2O \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot HCl$ . Molek.-Gew. 404,82.

(90,99%  $C_{22}H_{28}N_2O_3$ ; 9,01% HCl.)

Unter Yohimbin (Johimbin, Quebrachin, Corynin) versteht man für gewöhnlich nicht die freie Base, sondern das Hydrochlorid, die Base kommt jedenfalls für therapeutische Zwecke nicht in Frage.

**Eigenschaften.** Yohimbinhydrochlorid bildet weiße Blättchen oder ein krystallinisches Pulver, das bei 285 bis 290° unter teilweiser Zersetzung schmilzt. In kaltem Wasser (1 : 140) und Alkohol ist es schwer löslich, leichter beim Erwärmen des Lösungsmittels. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Sie ist optisch rechtsdrehend,  $\alpha_D = +103^\circ 4'$ .

**Erkennungsproben.** Läßt man ein Kryställchen Yohimbin auf der Zunge vergehen, so macht sich eine anästhesierende Wirkung bemerkbar. — Man löst 1 g Yohimbinhydrochlorid in 30 ccm Wasser, gibt 10 ccm Natriumcarbonatlösung zu und schüttelt mit 100 ccm Äther. Die ätherische Lösung der freien Yohimbinbase wird abgehoben und durch ein trockenes Filter filtriert. Schüttelt man 10 ccm dieser Lösung mit 2 Tropfen Salzsäure, so scheidet sich Yohimbinhydrochlorid in farblosen Krystallen ab. Den Rest der ätherischen Lösung bringt man bei gelinder Wärme (auf dem Wasserbade) zur Trockne und trocknet den Rückstand. Die freie Yohimbinbase krystallisiert gewöhnlich mit 1 Molekül  $H_2O$ , das sie beim Trocknen abgibt. Die wasserfreie Base schmilzt bei 230 bis 234°. Die in der Literatur zuweilen angegebenen niedrigeren Schmelzpunkte 228 bis 230° beziehen sich sehr wahrscheinlich auf nicht vollkommen reines, Yohimbenin enthaltendes Präparat. — Dampft man Yohimbin mit Salpetersäure auf dem Dampfbade zur

Trockne, so erhält man einen gelben Rückstand, der durch Ammoniak eine braunrote Färbung (die Farbe der geglühten Siennaerde) annimmt (Meillère). Behandelt man Yohimbin mit rauchender Salpetersäure, so färbt es sich erst tiefgrün und dann gelblich. Diese gelbliche Farbe geht auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge in Kirschrot über. Cocain gibt unter denselben Bedingungen keine Farbenreaktionen (Brit. Pharm. Codex 1911, 338). Löst man Yohimbin in konz. Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung, die sich auf Zusatz von Chlorkalklösung orangefarbt. Cocain liefert auch hier keine Farbenerscheinungen. — Löst man 0,05 g Yohimbin in einem Porzellanschälchen in 5 ccm konz. Schwefelsäure und läßt vom Rande der Schale aus vorsichtig und tropfenweise Kaliumdichromatlösung (1 : 100) zufließen, so beobachtet man eine vorübergehende violette Färbung, die schnell in Grün übergeht (vgl. Virchow, Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 22, 380; 1912). — Löst man 0,05 g Yohimbin in 5 ccm einer Lösung von 0,1 g Natriummolybdat in 100 ccm Schwefelsäure (Fröhdes Reagens), so erhält man eine tiefblaue Mischung. Auch mit einer Lösung von Natriumpersulfat in konz. Schwefelsäure liefert Yohimbin eine blaue Färbung (Miranda, Mercks Reag.-Verz. 1916, 282). — Benetzt man Yohimbin mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so tritt alsbald Reduktion unter Schwarzfärbung der Mischung ein. — Versetzt man die wässrige Lösung des Yohimbinhydrochlorids mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Beim Verbrennen darf 1 g Yohimbinhydrochlorid nicht mehr als 0,001 g Asche hinterlassen. — Trocknet man 1 g Yohimbinhydrochlorid bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es kaum an Gewicht einbüßen. — In Schwefelsäure und in Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) muß sich Yohimbinhydrochlorid farblos oder doch nur mit schwach gelber Färbung lösen (organische Stoffe, fremde Alkaloide). — Befeuchtet man eine Mischung von 0,1 g Yohimbinhydrochlorid und 0,1 g Kalomel mit verdünntem Weingeist, so darf keine graue oder schwarze Färbung eintreten (Cocain).

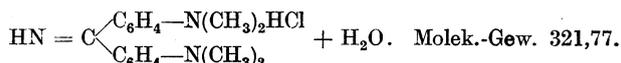
**Quantitative Bestimmung.** Man löst 2 g Yohimbinhydrochlorid in 100 ccm Wasser. 10 ccm dieser Lösung versetzt man in einem Scheidetrichter mit 5 ccm Natriumcarbonatlösung und schüttelt dreimal mit je 25 ccm Äther aus. Die gesammelten ätherischen Ausschüttelungen werden in einer gewogenen Glasschale bei gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand bei 120 bis 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er soll nicht weniger als 0,18 g betragen (theoretisch: 0,1820 g). Die bei der Ausschüttelung gewonnene wässrige Lösung wird in ein Erlenmeyerkölbchen gebracht, der Scheidetrichter mit Wasser nachgespült, Salpetersäure im Überschuß und 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung gegeben und die Mischung auf etwa 100 ccm mit Wasser ergänzt. Man gibt einige Tropfen Ferriammoniumsulfatlösung zu und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Rhodanammoniumlösung bis zur bleibenden Rotfärbung. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung entspricht 0,003647 (log. = 0,56194 — 3) g HCl oder 0,04048 (log. = 0,60724 — 2) g Yohimbinhydrochlorid.

### c) Therapeutisch verwendete Anilinfarbstoffe<sup>1)</sup>.

In der Therapie wird eine kleine Anzahl von Anilinfarben verwendet<sup>2)</sup>, deren Untersuchung und Prüfung in folgendem beschrieben wird. Bezüglich des Nachweises und der Erkennung von Anilinfarben seien Interessenten auf die diesbezüglichen Mitteilungen und Angaben von O. N. Witt (Chem. Industrie 9, 1; 1886 oder Zeitschr. f. analyt. Chemie 26, 100; 1887), von E. Weingärtner (Chem.-Ztg. 11, 135; 1887 oder Zeitschr. f. analyt. Chemie 27, 232; 1887) und von J. Formánek (Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Verlag von Julius Springer, Berlin 1911) verwiesen; vgl. Bd. IV, Abschnitt „Organische Farbstoffe“.

#### Auramin.

(Pyoktaninum aureum, Imidotetramethyl-di-p-aminodiphenylmethanchlorhydrat, Tetramethyldiaminobenzophenonimidchlorhydrat.)



**Eigenschaften.** Der unter der Bezeichnung „Pyoktaninum aureum“ therapeutisch verwendete Farbstoff ist ein goldgelbes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leichter löslich ist. Seine Löslichkeit in Wasser wird durch Säurezusatz erhöht. In Äther ist er fast unlöslich. Die Lösungen sind gelb.

**Erkennungsproben.** Die Lösung des Auramins in Schwefelsäure ist farblos; sie wird auf Wasserzusatz blaßgelb. Versetzt man die wässrige Lösung des Auramins mit Salzsäure, so färbt sie sich dunkelgelb. — Beim Kochen zersetzt sich die salzsaure Lösung unter Bildung von Ammoniumchlorid und Michlers Keton (Tetramethyldiaminobenzophenon), das aus der Lösung durch Natronlauge als weißes, krystallinisches Pulver abgeschieden werden kann. Es schmilzt aus Äther oder Alkohol umkrystallisiert, bei 172 bis 173°. — Die wässrige Lösung des Auramins wird durch Natronlauge gelblichweiß gefällt. Die so erhaltene Auraminbase schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 130°. — Versetzt man eine heiße Lösung von 0,1 g Auramin in 50 ccm Wasser vorsichtig mit Tanninreaktiv, so entsteht ein Niederschlag (Kennzeichen des basischen Farbstoffes). — Reduziert man Auramin mit Essigsäure und Zinkpulver, so beobachtet man eine vorübergehende Grünfärbung (vgl. auch Frehse, Pharmaz. Zentralhalle 1912, 1224). — Kaliumjodidlösung und Kaliumrhodanidlösung erzeugen in der wässrigen Lösung des Auramins intensiv gelb gefärbte Niederschläge. — Versetzt man die wässrige Lösung des Auramins (1 : 100) mit einem geringen Überschuß an Natronlauge, filtriert, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag.

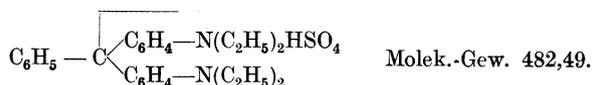
<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. J. Meßner.

<sup>2)</sup> Vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandlungen Nr. 37 (Die Anilinfarben in der Therapie).

**Reinheitsprüfung.** Beim Verbrennen darf 1 g Auramin nicht mehr als 0,01 g Rückstand hinterlassen. Der Rückstand wird in 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,126) gelöst. 5 ccm dieser Lösung dürfen auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Die übrigen 5 ccm der Lösung dürfen sich nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und nach dem Erhitzen zum Sieden durch Schwefelammonium nicht trüben (Schwermetalle). — Eine Mischung von 1 g Auramin und 3 g Kaliumnitrat wird durch Eintragen kleiner Mengen in einen zum Glühen erhitzten Porzellantiegel verpufft. Man löst den Rückstand in 10 ccm Wasser, dampft die Lösung nach Zusatz von 5 ccm arsenfreier Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,836) auf dem Wasserbade so weit wie möglich ein und erhitzt den Abdampfrückstand auf dem Sandbade bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen. Der Rückstand wird mit 20 ccm Wasser in den Marshschen Apparat gebracht und in der üblichen Weise auf Arsen geprüft. Hierbei muß sich der Farbstoff als arsenfrei erweisen.

### Brillantgrün.

(Smaragdgrün, Sulfat des Tetraäthyl-di-p-aminotriphenylcarbinols.)



**Eigenschaften.** Brillantgrün bildet goldglänzende Krystalle, die in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe löslich sind.

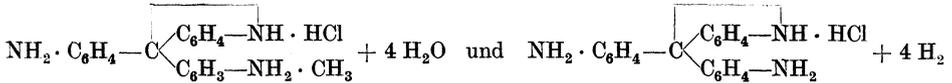
**Erkennungsproben.** Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Brillantgrün in 50 ccm Wasser mit einigen Tropfen Tanninreaktiv, so entsteht beim Erhitzen der Mischung ein Niederschlag (Kennzeichen des basischen Farbstoffes). — Versetzt man die wässrige Lösung des Brillantgrüns mit konz. Salzsäure im Überschuß, so schlägt die grüne Färbung in Rotgelb um, mit Natronlauge versetzt, scheidet sie die Farbbase als blaßgrünen Niederschlag ab. — In Schwefelsäure löst sich Brillantgrün mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Rotgelb, Gelbgrün und schließlich in Grün übergeht. — Handelt es sich um die Feststellung der Identität des Brillantgrüns gegenüber anderen grünen Farbstoffen, namentlich dem Malachitgrün (Tetramethyl-di-p-aminotriphenylcarbinol), so kann man sich nach Formánek des spektroskopischen Weges bedienen. Man stellt dabei mittels wässriger Lösung des Farbstoffes das Absorptionsspektrum fest, wobei man unter  $\lambda$  das Dunkelheitsmaximum des Absorptionsstreifens zu verstehen hat. Für Brillantgrün ist  $\lambda = 623,0$  und für Malachitgrün 616,9 (Vgl. Formánek, l. c.).

**Reinheitsprüfung.** Brillantgrün muß in 90 proz. Alkohol klar löslich sein (Dextrin, anorganische Salze). — Werden 2 g Brillantgrün verascht, so dürfen nicht mehr als 0,02 g Rückstand hinterbleiben. Man löst den Rückstand in 10 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,126). 5 ccm dieser Lösung sollen durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Die anderen 5 ccm versetzt man mit einem Überschuß von

Ammoniakflüssigkeit und erhitzt zum Sieden. Nach dem Filtrieren darf die so erhaltene Lösung durch Schwefelammonium nicht getrübt werden (Schwermetalle). — Man mischt 3 g Brillantgrün und 10 g Kaliumnitrat und gibt diese Mischung in kleinen Mengen in einen zum Glühen erhitzten Porzellantiegel. Der Glührückstand wird in 20 ccm Wasser gelöst, 10 ccm arsenfreie Schwefelsäure zugesetzt und die Mischung zuerst auf dem Wasserbade und dann auf dem Sandbade erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Alsdann wird der Rückstand mit 50 ccm Wasser in einen Marsh'schen Apparat gebracht und in der üblichen Weise auf Arsen geprüft (vgl. Bd. I, S. 843). Es darf sich hierbei keine Arsenreaktion ergeben.

### Fuchsin.

(Diamantfuchsin I große Krystalle.)



**Eigenschaften.** Das basische Fuchsin ist ein Gemenge von salzsaurem Rosanilin (Diaminomethylfuchsonimoniumchlorid) und salzsaurem Pararosanilin (Diaminofuchsonimoniumchlorid). Es bildet in reinem Zustande Krystalle von cantharidenähnlichem, metallischem Glanze, die in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Phenol und Eisessig löslich, in absolutem Äther unlöslich sind. Neben dem Chlorid kommt das basische Fuchsin auch in Form des Acetates und Sulfates in den Handel, Präparate, die sich in ihrem Äußeren nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Das Chlorid bildet zumeist große treppenförmige Krystalle, das Acetat unregelmäßige Stücke und das Sulfat ein feines Krystallpulver.

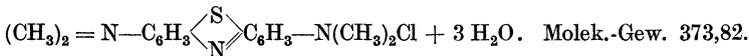
**Erkennungsproben.** Die wässrige rote Lösung des Fuchsins wird auf Zusatz von überschüssiger konz. Salzsäure gelb; Wasser oder Natriumacetat regeneriert die rote Farbe. In Schwefelsäure löst sich Fuchsin mit gelbbrauner Farbe, die auf Zusatz von Wasser beinahe vollkommen verschwindet. Setzt man der wässrigen Lösung Natronlauge zu, so erhält man einen rötlichen Niederschlag von Rosanilinbase. — Gerbsäure erzeugt in der wässrigen Lösung des Fuchsins einen Niederschlag. Diese Probe, welche den Nachweis des basischen Farbstoffes liefert, führt man besser mit Weingärtner's Tanninreaktiv, einer Lösung von 10 g Tannin und 10 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser aus. Dieses Reagens gibt mit basischen Farbstoffen beim Erhitzen einen Niederschlag, nicht hingegen mit sauren Farbstoffen (ein Überschuß des Reagens muß vermieden werden, da er lösend wirkt. Vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 27, 232; 1888). — Schüttelt man eine mit Natronlauge versetzte Lösung des Fuchsins mit Äther, so fluoresciert dieser gelbbraun, schüttelt man diesen Äther mit verdünnter Essigsäure, so färbt sie sich rot. — Entfärbt man eine wässrige Fuchsinlösung mit Schwefligsäureanhydrid oder durch Zusatz von Natriumbisulfit und Salzsäure, so erhält man eine farblose Lösung,

welche sich an der Luft allmählich wieder rot färbt. Schneller erfolgt die Rotfärbung, wenn man die Lösung auf Filtrierpapier tropft. Sie wird momentan regeneriert, wenn man Acetaldehyd oder Formaldehyd zugibt (Schiffs Reaktion). — Durch Zinkstaub wird die Fuchsinlösung dauernd entfärbt. — Zur Identifizierung des Fuchsins lassen sich gegebenenfalls auch die Farblacke heranziehen, die Fuchsin mit Kaolin, Blauholzextrakt usw. bildet. Vgl. Gentele, Farbenfabrikation 1906, III, 92, (Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig).

**Reinheitsprüfung.** 1 g Fuchsin muß sich in 10 ccm Amylalkohol klar und ohne Rückstand auflösen (Dextrin, Zucker, anorganische Salze). — 2 g Fuchsin müssen beim Erhitzen vollkommen verbrennen oder doch nur einen Rückstand von höchstens 0,01 g liefern. — Nach der bei Brillantgrün angegebenen Methode geprüft, muß sich Fuchsin als arsenfrei erweisen.

### Methylenblau.

(Methylenblau medicinale, Tetramethylthioninchlorid.)



**Eigenschaften.** Methylenblau ist ein dunkelblaues oder rotbraunes, bronzegläzendes Pulver oder bildet dunkelgrüne, bronzeglänzende Krystalle, die sich in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer mit intensiv blauer Farbe lösen. Auch in Chloroform ist der Farbstoff löslich, nicht aber in Äther.

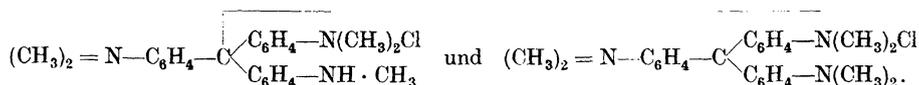
**Erkennungsproben.** Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Methylenblau in 50 ccm Wasser mit einigen Tropfen Tanninreaktiv und erhitzt, so entsteht ein Niederschlag (Kennzeichen des basischen Farbstoffes). — In Salzsäure löst sich Methylenblau mit der ihm eigenen blauen Farbe, während es sich in Schwefelsäure mit gelbgrüner Färbung löst. Auf Zusatz von Wasser kommt die blaue Farbe wieder zum Vorschein. — Versetzt man 10 ccm einer 1proz. wässrigen Methylenblaulösung mit 10 ccm Natronlauge (15% NaOH), so scheidet sich nach einiger Zeit die Farbbase in Form eines schmutziggioletten Niederschlages ab. Gibt man nur wenig Natronlauge zu, so ändert sich die Farbe der Lösung nur von Blau in Violettblau. — Löst man 0,1 g Methylenblau in 20 ccm Ammoniakflüssigkeit (10%  $\text{NH}_3$ ), so erhält man eine blaue Lösung, die sich beim Schütteln mit Zinkstaub unter Bildung der Leukobase entfärbt. Diese Lösung nimmt an der Luft allmählich wieder ihre blaue Farbe an. — Versetzt man eine Lösung von 1 g Methylenblau in 50 ccm Wasser mit 10 ccm einer Lösung von 16,7 g Natriumnitrit in 83,3 ccm Wasser, gibt bei einer Temperatur von 0 bis 10° 10 ccm reine Salpetersäure (spez. Gew. 1,3 = 47%  $\text{HNO}_3$ ) zu und läßt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich im Laufe von 2 Tagen eine krystallinische Abscheidung (von Methylenblau, Nitromethylenblau), welche sich in Wasser leicht mit grünlichblauer Farbe löst und aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert werden kann. Vgl. Gnehm und Walter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 1021; 1906

sowie Friedländer, Teerfarbenfabrikation 1888, I, 266 (Verlag von Julius Springer, Berlin) und Winter, Organische Farbstoffe 1908, II, 458 (Verlag von A. Töpelmann, Gießen). — Zur spektroskopischen Identifizierung des Methylenblaus vgl. Formánek, 1908, I, 145 und 1911, II, 17.

**Reinheitsprüfung.** Löst man 0,01 g Methylenblau in 5 ccm Chloroform und schüttelt die Lösung mit 25 ccm Äther, so wird der Farbstoff vollständig abgeschieden. — Verbrennt man 2 g Methylenblau, so darf nicht mehr als 0,01 g Rückstand hinterbleiben. Man löst den Rückstand in 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,126). 5 ccm dieser Lösung versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser, wobei sich die Mischung nicht verändern darf. Die übrigen 5 ccm versetzt man mit Ammoniakflüssigkeit im Überschuß, erhitzt zum Sieden und filtriert. Das Filtrat darf durch Schwefelammonium nicht getrübt werden (Schwermetalle). — Prüft man Methylenblau nach der bei Brillantgrün angegebenen Methode auf Arsen, so muß sich der Farbstoff als arsenfrei erweisen.

### Methylviolett.

(Methylviolett BB, Pyoctaninum coeruleum, Methylviolett pro usu interno.)



**Eigenschaften.** Das reine, zu therapeutischen Zwecken dienende Methylviolett, das Pyoktanin, besteht im wesentlichen aus Gemischen der Chlorhydrate des Penta- und Hexamethylpararosanilins. Es bildet ein metallisch glänzendes, dunkelgrünes, krystallinisches Pulver, das in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Chloroform und Glycerin mit violetter Farbe löslich ist.

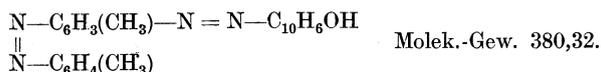
**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung des Methylvioletts 0,2 : 100 mit einigen Tropfen Tanninreaktiv, so entsteht beim Erhitzen der Mischung ein Niederschlag (Kennzeichen des basischen Farbstoffes). — In konz. Schwefelsäure löst sich Methylviolett mit gelber Farbe. Durch Wasserzusatz wird die violette Färbung regeneriert. — Versetzt man 20 ccm der 0,1 proz. wässrigen Lösung von Methylviolett mit 2 Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,126), so geht die violette Färbung in Blau über. Weitere 5 Tropfen Salzsäure bewirken eine grüne Färbung und schließlich bewirken 10 ccm Salzsäure einen Umschlag in Gelbbraun. Reichlicher Wasserzusatz bringt die ursprüngliche violette Färbung wieder. — Die wässrige 0,1 proz. Methylviolettlösung wird durch Natronlauge rotviolett und durch Schwefelammonium blau gefällt. Die alkoholische 0,1 proz. Lösung des Methylvioletts wird durch Natronlauge violett bis rot gefärbt. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung fast vollständig.

**Reinheitsprüfung.** Beim Veraschen von 1 g Methylviolett darf nicht mehr als 0,01 g Rückstand hinterbleiben. Wird der Rückstand in 1 ccm

Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, so darf sich die so erhaltene Lösung auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak nicht blau oder bläulich färben (anorganische Salze, Kupfer). — 1 g Methylviolett muß sich bei gelindem Erwärmen in 20 ccm Alkohol klar und ohne Rückstand auflösen (Dextrin u. dgl.). — Nach der bei Auramin angegebenen Methode untersucht, muß sich Methylviolett als arsenfrei erweisen.

### Scharlachrot.

**Scharlachrot medicinale, Biebricher Scharlach R, Sudan IV, Echtazogranat, o-Aminoazotoluolazo-β-naphthol.**



**Eigenschaften.** Scharlachrot ist in reinem Zustande ein dunkelrot-braunes Pulver, das bei etwa 185° schmilzt. Es löst sich verhältnismäßig leicht in Chloroform (1 : 15) und in Fetten und fetten Ölen, auch in Paraffinöl; in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, leichter in der Wärme. In Wasser ist es ganz unlöslich.

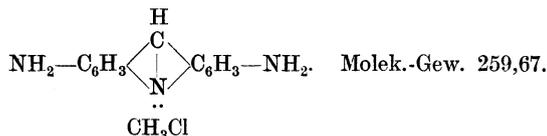
**Erkennungsproben.** Versetzt man die alkoholische Lösung des Scharlachrotes mit Natronlauge, so geht die rote Färbung der Lösung in Violettröt über. — Löst man 1 mg Scharlachrot in 1 ccm konz. Schwefelsäure, so erhält man eine blaugrüne Lösung, die bei vorsichtigem Zutropfenlassen von Wasser einen Farbenschlag über Blau in Rot erkennen läßt. — In Salzsäure (spez. Gew. 1,19) löst sich Scharlachrot spureweise mit blauer Farbe, die auf vorsichtigen Zusatz von Wasser über Blaurot in Rot übergeht. — Durch Salpetersäure wird der Farbstoff zerstört. — Löst man 0,5 g Scharlachrot in 2 bis 3 ccm siedendem Eisessig und versetzt die noch heiße Lösung allmählich mit kleinen Mengen Zinkstaub, so tritt vorübergehend eine blaurote Färbung auf und die Flüssigkeit nimmt zuletzt eine blaßweingelbe Färbung an. Tropft man von dieser Lösung auf Filtrierpapier, so erhält man alsbald trüb rotblaue Flecke. Diese charakteristische Färbung erhält man nur bei vorsichtiger Ausführung der Probe, da bei zu stürmischer Reaktion vollständige Reduktion des Farbstoffes und teilweise Acetylierung vor sich gehen können (Apoth.-Ztg. 1909, 90; Mercks Jahresber. 1908, 314). — Kocht man etwa 0,1 g Scharlachrot mit 5 ccm Alkohol und einigen Tropfen Natronlauge einige Male auf und gibt dann einige Tropfen Eisessig zu, so geht die purpurrote, an Kaliumpermanganatlösung erinnernde Farbe der Lösung in Scharlachrot über. Aus der essigsäuren Lösung scheidet sich das Scharlachrot in feinen roten Nadeln ab.

**Reinheitsprüfung.** 0,5 g Scharlachrot müssen sich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen in 10 ccm Chloroform klar und vollständig auflösen (Dextrin, anorganische Salze). — 2 g Scharlachrot müssen beim Erhitzen vollkommen verbrennen; ein etwaiger

Rückstand darf nicht mehr als 0,02 g betragen. — Nach der bei Brillantgrün angegebenen Methode geprüft, muß sich Scharlachrot als arsenfrei erweisen.

### Trypaflavin.

Flavin, Acriflavin, 3, 6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid.



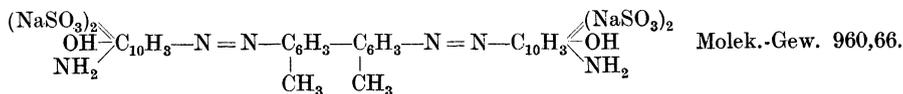
**Eigenschaften.** Trypaflavin ist ein rotes Pulver, das sich leicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol löst. Die Lösungen sind gelb. Die wässrige Lösung zeigt nur bei starker Verdünnung eine grüne Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Die alkoholische Lösung zeigt diese Fluorescenz auch bei stärkerer Konzentration, und zwar besonders ausgeprägt. Die Lösungen des Farbstoffes reagieren sauer, sie schmecken noch bei einer Verdünnung 1 : 40 000 bitter.

**Erkennungsproben.** Diazotiert man Trypaflavin in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so erhält man eine violette Lösung, welche ihre Farbe auch auf weiteren Zusatz von Nitrit nicht verändert (Unterscheidung von Diaminoacridiniumchlorid bzw. -sulfat, das den Handelsnamen „Proflavin“ führt). Eine andere Unterscheidungsreaktion des Trypaflavins vom nichtmethylierten Diaminoacridin ist folgende: Versetzt man die wässrige Trypaflavinlösung (1 : 1000) mit n-Natronlauge, 2-n-Natriumcarbonatlösung oder konz. Ammoniakflüssigkeit, so färbt sie sich ein wenig heller, bleibt aber vollkommen klar, selbst wenn sie erwärmt wird; dagegen erzeugt überschüssige konz. Natronlauge einen orangefarbenen Niederschlag, der beim Erwärmen fast vollkommen in Lösung geht. Die 1proz. Trypaflavinlösung wird durch n-Natronlauge und 2-n-Natriumcarbonatlösung orange gefällt; ebenso fällt Ammoniakflüssigkeit, die aber im Überschuß wieder fast vollständig löst. — Versetzt man die wässrige Lösung des Trypaflavins mit einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich glänzende, rote, verfilzte Nadeln (Diaminomethylacridiniumsulfat). Die Lösung 1 : 3000 liefert diese Krystalle noch nach einigem Stehen. — In konz. Schwefelsäure löst sich Trypaflavin mit nur ganz schwach gelblicher Färbung und intensiv bläulichgrüner Fluorescenz (Ber. 45, 1797; 1912).

**Reinheitsprüfung.** Beim Veraschen darf Trypaflavin nicht mehr als 0,5% Rückstand hinterlassen. — Nach der bei Brillantgrün angegebenen Prüfung untersucht, muß sich Trypaflavin als arsenfrei erweisen. — Auf organische Streckungsmittel, wie Dextrin u. dgl., prüft man gegebenenfalls durch Lösen des Farbstoffes in Alkohol oder Methylalkohol, worin sich Trypaflavin beim Erwärmen klar und vollkommen lösen muß.

## Trypanblau.

**Diaminblau 3 B, Benzolblau 3 B, Kongoblau 3 B, Azinblau 3 B, Naphthaminblau, Benzaminblau, Tolidindisazo-bi-1-amino-8-naphthol-3, 6-disulfosaures Natrium.**

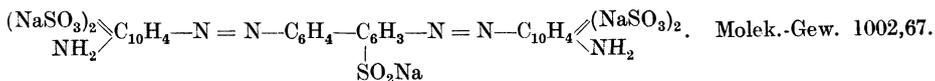


**Eigenschaften.** Trypanblau ist ein blaugraues Pulver, das sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst. In Alkohol löst es sich nur spurenweise, in Äther, Benzin und Chloroform ist es unlöslich.

**Erkennungsproben.** Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Trypanblau in 50 ccm Wasser mit einigen Tropfen Tanninreaktiv, so entsteht auch beim Erhitzen kein Niederschlag (Kennzeichen des sauren Farbstoffes). — In 10 ccm konz. Schwefelsäure löst sich 0,1 g Trypanblau mit grünlichblauer Farbe. Diese Lösung wird auf Wasserzusatz rein blau und scheidet dann einen violetten Niederschlag ab. — Löst man 0,01 g Trypanblau in 20 ccm Wasser, so wird diese Lösung auf Zusatz von Salzsäure reinblau und auf Zusatz von Natronlauge rotviolett gefärbt. Konz. wässrige Lösungen werden durch Natronlauge violett gefärbt und blau gefällt. — Trägt man eine Mischung von 0,5 g Trypanblau mit 3 g Kaliumnitrat in einen zum Glühen erhitzten Porzellantiegel in kleinen Mengen ein, so erhält man nach dem Verpuffen eine Schmelze, welche sich in verdünnter Salzsäure löst. Die mit einem Überschuß von Salzsäure versetzte Lösung gibt mit Bariumchlorid einen in Säuren unlöslichen weißen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Nach der bei Auramin angegebenen Methode geprüft, muß sich Trypanblau als arsenfrei erweisen oder darf nur einen minimalen Arsenspiegel liefern.

**Anmerkung.** Ein dem Trypanblau chemisch nahe verwandter Farbstoff ist das Trypanrot, das Natriumsalz der o-Benzidinmonosulfosäure-disazo-bi-2-naphthylamin-3, 6-sulfosäure von der Formel:



Es ist ein rotbraunes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst. Die Lösung wird auf Zusatz von Essigsäure nicht verändert, während durch genügende Mengen Salzsäure die Sulfosäure in Gestalt blauer Flocken abgeschieden wird. Nähere Angaben über Eigenschaften und Reinheitsprüfung sind in der Literatur nicht angegeben. Vgl. Mercks Jahresber. 1906, 268.

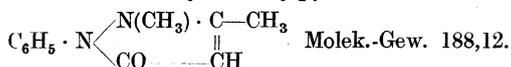
Bei der Verbrennung des Trypanblaus und Trypanrots hinterbleibt stets eine gewisse Menge Asche, deren Bestimmung unter Umständen erwünscht sein kann, wenn z. B. ein Zusatz von Natriumsulfat nachgewiesen werden soll. In diesem Falle bringt man den Verbrennungsrückstand am besten als Natriumsulfat zur Wägung. Man verascht zu diesem Zwecke 1 g des Farbstoffes in einer Platinschale (nötenfalls

unter Zuhilfenahme von etwas Salpetersäure), löst ihn in 2 ccm verdünnter Schwefelsäure, raucht diese ab und glüht den Rückstand gelinde. Theoretisch müßte 1 g Trypanblau 0,2957 g und 1 g Trypanrot 0,3542 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liefern.

## d) Antipyrin und Antipyrin-Präparate.<sup>1)</sup>

### Antipyrin.

#### Phenyldimethylpyrazolon.



Farblose, tafelförmige Krystalle von schwach bitterem Geschmack. Schmelzp. 110 bis 112°. Antipyrin löst sich in 1 Teil Wasser, 1 Teil Alkohol, 1,5 Teilen Chloroform und in 80 Teilen Äther.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung (1 : 100) gibt mit Gerbsäurelösung eine reichliche, weiße Fällung. Werden 2 ccm der wässrigen Lösung (1 : 100) mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt, so tritt Grünfärbung ein infolge Bildung von Nitrosoantipyrin (Unterscheidungsreaktion von Pyramidon, welches keine Nitroverbindung gibt). Erhitzt man die grüne Lösung des Isonitrosoantipyrins, so geht das Grün nach Zusatz eines weiteren Tropfens rauchender Salpetersäure infolge weitgehender Zersetzung zunächst in schönes Rot und dann in schmutziges Rot über. Werden 2 ccm der wässrigen Lösung (1 : 1000) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, so entsteht eine tiefrote Färbung, die auf Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure in Chromgelb übergeht.

Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., 4. Aufl., 459 (1916).

**Mikrochemische Erkennung des Antipyrins.** Nach O. Tunmann (Apoth.-Ztg. 32, 447; 1917) sind zu den beweisenden Proben, welche einwandfreie krystallisierte Fällungen liefern, die Bildung von Nitrosoantipyrin und Ferripyridin zu zählen. Für die Nitrosoantipyrinprobe gibt Tunmann folgendes Verfahren an. Das zu untersuchende Präparat wird mit einem Tropfen Wasser aufgenommen, mit einem Tropfen Natriumnitritlösung (10 proz.) versetzt und sodann ein Tropfen Eisessig hinzugefügt. Es tritt auch ohne Erwärmen Grünfärbung ein. Die grüne Lösung nimmt allmählich am Rande eine schwach rötliche Färbung an und es scheiden sich blaugrüne, stark doppelbrechende, dichroitische Krystalle aus, die weniger durch ihre Gestalt, als auch ihre Farbe beweisend sind.

Die krystallisierte Eisenverbindung erhält man, wenn man das Präparat mit Eisenchloridlösung (5 proz.) versetzt und nach dem Auflegen des Deckglases bis zur Blasenbildung erwärmt. Die Lösung trübt sich sofort, klärt sich aber bald wieder unter Abscheidung gelber bis orange-farbiger Krystalle auf, die im Mittel 30 bis 50  $\mu$  groß werden, und in gelben Farben polarisieren. Über die mikrochemische Erkennung des

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr.

Antipyrins siehe auch Mayrhofer (Zeitschr. d. Allg. österr. Apoth.-Vereins **56**, 47; 1918).

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Antipyrins (1 : 1) soll klar und farblos sein; sie soll neutral reagieren und darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Wird eine Lösung von 1 g Antipyrin in 5 ccm Wasser nach Zusatz von 3 Tropfen Silbernitratlösung zum Sieden erhitzt, so darf keine Veränderung eintreten (reduzierende Verunreinigungen).

Antipyrin darf nach dem Verbrennen höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** Bougault (Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **15**, 337; 1917, durch Chem. Centralblatt **1917**, II, 195 und Zeitschr. f. analyt. Chemie **57**, 585; 1918) hat seine früher angegebene Methode zur Bestimmung des Antipyrins (Journ. de Pharm. et de Chim [7], 6. Serie, 161; 1898, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 241; 1900) — Titration mit Jod in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid (siehe Bestimmung des Antipyrins in Migränin, S. 988) — modifiziert und ein titrimetrisches und ein gewichtsanalytisches Verfahren veröffentlicht. Nach ersterem fügt man zu 10 ccm einer wässrigen, 1 proz. Antipyrinlösung, 1 g Kaliumbicarbonat und  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung im Überschuß, überläßt das Gemisch 1 Stunde sich selbst und titriert den Jodüberschuß nach Zusatz von 1 ccm Essigsäure und 10 ccm Chloroform mit Natriumthiosulfat. 2 Moleküle Jod = 1 Molekül Antipyrin.

Emery und Palkin (Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 751; 1914, durch Chem. Centralblatt **1915**, I, 576 und Zeitschr. f. analyt. Chemie **57**, 585; 1918) geben zur Bestimmung von Antipyrin allein und neben anderen synthetischen Arzneimitteln folgendes Verfahren an. Sind andere Substanzen, die mit Jod in Chloroform lösliche Verbindungen geben, nicht zugegen, so löst man von dem Untersuchungsobjekt soviel, als 0,25 g Antipyrin entspricht, in einem Scheidetrichter in 20 ccm Wasser, fügt 5 ccm alkoholfreies Chloroform, 0,5 g Natriumbicarbonat und  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, bis die Flüssigkeit auch nach mehrmaligem Schütteln nicht mehr entfärbt wird, hinzu. Nun schüttelt man 5 Minuten und läßt Natriumthiosulfatlösung zur Entfernung des überschüssigen Jods hinzutropfen. Nun wird dreimal mit je 25 ccm Chloroform, unter Nachwaschen jeder Ausschüttelung mit 5 ccm Wasser, ausgeschüttelt und die Chloroformlösungen in einen gewogenen Kolben filtriert, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen bei 110° gewogen. Das Gewicht desselben, mit 0,5902 (log. = 0,77100 — 1) multipliziert, ergibt die Menge des vorhandenen Antipyrins.

Neben Acetanilid, Phenacetin, Sulfonal u. a. wird die Bestimmung in folgender Weise ausgeführt. Die Lösung von 0,25 g der Substanz in 50 ccm Wasser wird in einem  $\frac{1}{2}$ l-Erlenmeyerkolben mit 20 ccm Salzsäure und 50 bis 60 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung stark geschüttelt. Nach dreistündigem Stehen dekantiert man durch Asbest, wäscht 8- bis 9 mal mit je 20 ccm 5 proz. Salzsäure aus und löst den im Kolben und auf dem Filter befindlichen Niederschlag mit 20 ccm heißem Methylalkohol in einem 300 ccm fassenden Schütteltrichter unter Nachwaschen des

Kolbens mit Methylalkohol. Darauf wird mit 50 ccm Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat stark geschüttelt und weiter nach dem Wegnehmen des Jodüberschusses, wie oben beschrieben, verfahren. Dieses Verfahren versagt bei Anwesenheit von Pyramidon oder Coffein.

Über die Bestimmung des Antipyrins auf jodometrischem Wege siehe auch Kippenberger (Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 675; 1896).

Über Nachweis und Bestimmung von Antipyrin neben Pyramidon siehe unter Pyramidon S. 988.

### Ferripyrin <sup>1)</sup>.

#### Eisenchlorid-Antipyrin.

$3(C_{11}H_{12}N_2O) \cdot 2FeCl_3$ . Molek.-Gew. 888,95.

Gelbrotes, krystallinisches Pulver, welches sich in 5 Teilen Wasser mit blutroter Farbe löst.

**Erkennungsproben.** Aus der wässrigen Lösung (1 : 10) wird durch Ammoniaklösung Eisenhydroxyd gefällt. Filtriert man von dem Niederschlag ab und verdampft das Filtrat, so hinterbleibt ein Rückstand, welcher die unter Antipyrin (S. 984) angegebenen Reaktionen gibt.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1 : 50) soll klar sein.

Wird die Lösung von 5 g Ferripyrin in 50 ccm Wasser durch Zusatz von Ammoniaklösung im Überschuß vom Eisen befreit und filtriert, so soll das Filtrat frei sein von Salpetersäure, Schwefelsäure und Schwermetallen und nach dem Verdampfen einen Rückstand hinterlassen, welcher beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigt.

Die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung darf durch frisch bereitete Ferricyankaliumlösung nicht blaufärbt werden.

**Bestimmung des Eisen- und Antipyringehaltes.** Aus der Lösung von 1 g Ferripyrin in 100 ccm Wasser wird das Eisen durch Ammoniaklösung im Überschuß ausgefällt und nach dem Auswaschen als  $Fe_2O_3$  gewogen; es sollen 0,177 bis 0,1825 g  $Fe_2O_3$  erhalten werden, entsprechend 12,4 bis 12,8% Fe. Das Filtrat und das Waschwasser werden auf ca. 5 ccm eingedampft, mit 30 ccm Natronlauge (33 proz.) versetzt und warm dreimal mit je 10 ccm Benzol extrahiert. Nach dem Verdampfen des Benzols sollen mindestens 0,6 g Rückstand hinterbleiben (Schmelzpunkt des Rückstandes 110 bis 112°).

### Hypnal <sup>2)</sup>.

#### Chloralhydrat-Antipyrin.

$C_{11}H_{12}N_2O \cdot CCl_3 \cdot CH(OH)_2$ . Molek.-Gew. 353,53.

Weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in 11 Teilen Wasser und 3,5 Teilen Alkohol löst. Schmelzp. 65°.

**Erkennungsproben.** Hypnal gibt die unter Antipyrin angegebenen Reaktionen mit Eisenchloridlösung und rauchender Salpetersäure (siehe S. 984).

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M. und der Chemischen Fabrik Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.

<sup>2)</sup> Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M.

Die wässrige Lösung des Hypnals reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung unter Bildung eines Silberspiegels.

Wird die wässrige Lösung mit Natronlauge erwärmt, so trübt sie sich infolge Abscheidung von Chloroformtröpfchen.

**Reinheitsprüfung.** Die Lösungen von Hypnal in Wasser und Alkohol sollen klar und farblos sein; die alkoholische Lösung darf blaues Lackmuspapier nicht verändern.

Die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung darf weder durch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

0,5 g Hypnal sollen sich in 5 ccm konz. Schwefelsäure ohne Färbung lösen.

0,1 g Hypnal darf nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Bestimmung des Gehaltes an Chloralhydrat.** In einer Glasstöpsel- flasche wird die Lösung von 2 g Hypnal in 50 ccm Wasser mit 7 ccm n-Natronlauge so lange geschüttelt, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist. Hierauf wird unter Anwendung von Phenolphthalein mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure titriert. Hierzu sollen 13 bis 13,5 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure verbraucht werden, entsprechend 0,945 bis 0,936 g Chloralhydrat.

### Migränin<sup>1)</sup>.

Migränin Höchst ist ein aus Antipyrin, Coffein und Citronensäure zusammengesetztes Präparat und stellt ein weißes, krystallinisches Pulver dar, welches in 2 Teilen Wasser mit saurer Reaktion löslich ist. Schmelzpunkt unscharf zwischen 105 und 110°.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung gibt mit Natriumnitritlösung Grünfärbung. Bleiacetat ruft in der Lösung von Migränin einen weißen Niederschlag hervor.

1 g Migränin wird in 5 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 2 g Formaldehydlösung versetzt. Nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbade wird die Flüssigkeit mit Ammoniak schwach übersättigt und das ausgeschiedene Methylenbisantipyrin abfiltriert. Das Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten verbleibt ein weißer Rückstand, welcher mit etwas Chlorwasser eingedampft, durch Ammoniakdämpfe purpurrot gefärbt wird.

**Reinheitsprüfung.** Die Lösungen des Migränins in Wasser und Alkohol sollen klar und farblos sein; ebenso soll sich 1 g ohne Färbung sowohl in 2 ccm konz. Schwefelsäure, als auch in 2 ccm Salpetersäure, und in 5 ccm Ammoniaklösung lösen.

Die wässrige Lösung (1 : 10) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

0,1 g Migränin darf nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

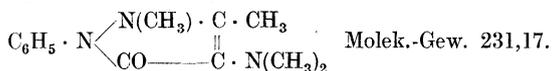
<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M.

**Bestimmung des Antipyringehaltes.** 1,1 g Migränin werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm dieser Lösung versetzt man mit 20 ccm alkoholischer Quecksilberchloridlösung und läßt aus einer Bürette alkoholische Jodlösung solange zufließen, bis eben eine bleibende Gelbfärbung auftritt. Die Jodlösung wird gegen eine Lösung von 1 g Antipyrin in 250 ccm Wasser in gleicher Weise eingestellt. 20 ccm der Migräninlösung sollen soviel Jodlösung verbrauchen, als 0,2 g reinem Antipyrin entspricht. 2 Atome Jod = 1 Mol. Antipyrin, 1,350 g Jod = 1 g Antipyrin.

Über Migränin „Höchst“ und einige seiner Ersatzpräparate siehe auch Zernik, Apoth.-Ztg. 21, 673, 686; 1906.

### Pyramidon<sup>1)</sup>.

**Dimethylamidoantipyrin.** — **Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon.**  
**Amidopyrin.**



Kleine, farblose Krystalle von schwach bitterem Geschmack, welche sich in 18 Teilen kaltem Wasser lösen. Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Pyramidon ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Äther. Schmelzp. 108°.

**Erkennungsproben.** Eisenchloridlösung färbt die mit Salzsäure schwach angesäuerte, wässrige Lösung blauviolett.

Salpetrige Säure und Salpetersäure rufen in der wässrigen Pyramidonlösung vorübergehend eine blaue oder blauviolette Färbung hervor.

Versetzt man die wässrige Lösung (1 : 20) mit einigen Tropfen Silbernitratlösung, so tritt zunächst kräftige Violettfärbung auf; nach kurzer Zeit scheidet sich metallisches Silber als grauschwarzer Niederschlag ab.

Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., 4. Aufl., 472 (1916).

**Mikrochemischer Nachweis des Pyramidons.** Als brauchbare Reagenzien für die mikrochemische Erkennung des Pyramidons empfiehlt Weehuizen (Pharm. Weekblad 43, 1105, durch Chem. Centralblatt 1906, II, 1628) Jodjodkalium, Brombromkalium, Kaliumquecksilberjodidlösung (Mayersche Lösung), Kaliumcadmiumjodid, Quecksilberchlorid und Natriumpalladiumchlorür. Ferner berichtet Mayrhofer (Zeitschr. des Allg. österr. Apoth.-Ver. 56, 57; 1918) ausführlich über die Reaktionen des Pyramidons und den mikrochemischen Nachweis desselben. Nach Angabe des letzteren ist die Reaktion mit Jodjodkaliumlösung bedeutend empfindlicher als die mit 5proz. Quecksilberchloridlösung, welche mit Pyramidon federfahnenartige Nadelbüschel gibt. Die gebräuchliche Jodjodkaliumlösung wird mit Vorteil auf das Drei- bis Vierfache verdünnt und ein Tropfen derselben einem mit

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M.

verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Tropfen der Pyramidonlösung zugefügt. Es entsteht sofort ein gelblichbrauner, beim Erwärmen löslicher Niederschlag. Nach einiger Zeit fallen kleine, rechteckige, bisweilen zugespitzte, fast wetzsteinartige Krystallnadeln von gelbbrauner Farbe, auch öfter zu Drusen vereinigt, aus. Von großer Empfindlichkeit sind auch die Reaktionen mit Jodwasserstoffsäure, Chlorzinkjod- und Kaliumquecksilberjodidlösung (Meyers Reagens). Letzteres Reagens, mit einer Spur Essigsäure angesäuert, liefert Krystalle mit sehr charakteristischen Merkmalen. Ein Tropfen verdünnter Pyramidonlösung gibt mit einem Tropfen von diesem Reagens sofort einen weißen Niederschlag, der beim Erwärmen sich löst und dann in kleinen dreieckigen oder trapezförmigen Krystallen ausfällt. Beim Erwärmen bilden sich auch gelbe Tröpfchen, die sich jedoch nach einiger Zeit in sehr charakteristische Krystalldrusen umwandeln. Diese Drusen bestehen aus einem gelblichen Kern, an welchen, mit der Spitze meist nach dem Zentrum gerichtet, diese dreieckigen Krystalle angelagert sind.

**Reinheitsprüfung.** In Wasser, Alkohol und Äther soll Pyramidon mit schwach alkalischer Reaktion klar und farblos löslich sein. Die wässrige Lösung (1 : 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden und darf sich, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht trüben. Es ist notwendig, stark anzusäuern, damit eine Reduktion des Silbernitrats durch Pyramidon verhindert wird.

Werden 0,02 g Pyramidon in 5 ccm Wasser gelöst und der Lösung 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und 2 Tropfen Natriumnitritlösung hinzugefügt, so soll die Flüssigkeit nach dem Verschwinden der bläulichen Färbung farblos bleiben. (Eine etwa auftretende Grünfärbung würde die Anwesenheit von Antipyrin — Bildung von Nitrosoantipyrin — anzeigen.)

Über den Nachweis von Antipyrin neben Pyramidon siehe auch Escaich (Rép. de Pharm. 2, 44; 1921 durch Pharm. Centralh. 62, 713; 1921).

Nach dem Verbrennen darf Pyramidon höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** Nach dem Cod. Medicament. Gall. 1908 kann Pyramidon bei Verwendung von Helianthin mit n-Schwefelsäure titriert werden. 1 g Pyramidon verbraucht 4,33 ccm n-Schwefelsäure.

1 ccm n-Schwefelsäure = 0,23117 (log. = 0,36393 — 1) g Pyramidon.

Astruc und P é rugier (Pharm. Journ. 1905, 387 durch Zeitschrift f. analyt. Chemie 47, 713; 1908) benutzen die Fällbarkeit des Pyramidons durch Pikrinsäure zur Bestimmung desselben. Man löst 0,231 g Pyramidon in 10 ccm Wasser, schüttelt mit 40 ccm  $\frac{n}{20}$ -Pikrinsäurelösung und filtriert nach einigen Minuten. Der Überschuß an Pikrinsäure wird sodann in 25 ccm des Filtrates mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge und Phenolphthalein zurückgemessen. Die Anzahl Kubikzentimeter Pikrinsäurelösung mit 5 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an Pyramidon.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Pyramidons bei Gegenwart von Antipyrin geben Mandala und Calderaro (Gaz. Chem. Ital. 1921 durch Pharm. Centralh. 62, 699; 1921) an.

### Salipyrin<sup>1)</sup>.

#### Antipyrinsalicylat. Salicylsaures Phenylidimethylpyrazolon.



Weißes, grob krystallinisches Pulver, welches in 250 Teilen kaltem, in 40 Teilen siedendem Wasser, leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther löslich ist. Schmelzp. 91–92°.

**Erkennungsproben.** Salipyrin gibt die für Antipyrin charakteristischen Reaktionen (siehe S. 984).

Werden 15 ccm Wasser mit 0,5 g Salipyrin und 1 ccm Salzsäure erhitzt, so entsteht eine klare, farblose Lösung, welche beim Erkalten feine, weiße Nadeln (Schmelzp. 157°) ausscheidet.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1 : 250) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Nach dem Verbrennen darf Salipyrin nicht mehr als 0,1% Rückstand hinterlassen.

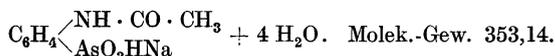
**Gehaltsbestimmung.** Die Lösung von 1 g Salipyrin in 25 ccm Wasser und 5 ccm Natronlauge (15 proz.) wird dreimal mit je 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms und Trocknen des Rückstandes bei 100° sollen mindestens 0,570 g Antipyrin zurückbleiben.

Die Lösung von 1 g Salipyrin in ca. 50 ccm Alkohol (50 proz.) wird unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge titriert. Es sollen 30,5 bis 30,8 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge erforderlich sein, entsprechend 0,421 bis 0,425 g Salicylsäure.

### e) Arsen-Präparate.<sup>2)</sup>

#### Arsacetin.

Acetyl-p-aminophenylarsinsaures Natrium. Natrium acetylarsanilicum des Deutschen Arzneibuches V.



Weißes, krystallinisches Pulver, in 10 Teilen Wasser löslich. Die wässrige Lösung rötet Lackmuspapier schwach. Arsacetin enthält 21,2 bis 21,7% Arsen.

**Erkennungsreaktionen.** In der wässrigen Lösung (1 : 10) erzeugt Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag.

Erhitzt man ein Gemisch von 0,1 g Arsacetin und je 0,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat und Natriumnitrat in einem Porzellantiegel

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M.

<sup>2)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr.

zum Schmelzen, löst die erkaltete Masse in 10 ccm Wasser, neutralisiert die Lösung mit Salpetersäure, übersättigt einen Teil der Flüssigkeit mit Ammoniaklösung, fügt Ammoniumchlorid- und Magnesiumsulfatlösung hinzu, so scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Fügt man zu dem anderen Teile der neutralisierten Flüssigkeit Silbernitratlösung, so entsteht ein rotbrauner, in Ammoniaklösung und Salpetersäure löslicher Niederschlag.

Beim Erwärmen eines Gemisches von 5 ccm Weingeist und 5 ccm konz. Schwefelsäure mit 0,2 g Arsacetin tritt der Geruch nach Essigäther auf.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1 : 10) soll nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure ein Filtrat geben, welches durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden darf.

Das Filtrat, welches nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure zu der wässrigen Lösung (1 : 10) erhalten wird, darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (arsenige Säure, Schwermetallsalze).

Die wässrige Lösung (1 : 20) darf, mit Magnesiumsulfatlösung, Ammoniumchloridlösung und Ammoniaklösung im Überschuß versetzt, innerhalb 2 Stunden keine Trübung oder Ausscheidung zeigen (Arsensäure).

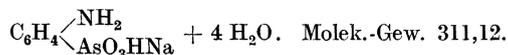
Arsacetin darf durch Trocknen bei 105° nicht weniger als 18,7% und nicht mehr als 20,5% an Gewicht verlieren (Deutsches Arzneibuch V).

Die Bestimmung des Arsengehaltes wird in der bei Atoxyl angegebenen Weise (S. 992) ausgeführt. Zur Titration des ausgeschiedenen Jods (0,2 g Einwage) sollen nach dem Deutschen Arzneibuch V. 11,3 bis 11,6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,017657 (log. = 0,24691 - 2) g Arsacetin oder 0,003748 (log. = 0,57380 - 3) g Arsen.

### Atoxyl.

**p-Aminophenylarsinsaures Natrium. Natrium arsanillicum**  
des Deutschen Arzneibuches V.



Weißes, krystallinisches, geruchloses Pulver, welches sich in 6 Teilen Wasser löst. Atoxyl enthält 24,1 bis 24,6% Arsen.

**Erkennungsreaktionen.** Beim vorsichtigen Erhitzen in einem Reagensglase verkohlt Atoxyl und unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches entsteht an dem kalten Teile des Reagensrohres ein dunkler, glänzender Beschlag von Arsen.

In der wässrigen Lösung (1 : 20) ruft Kupfersulfatlösung einen hellgrünen, Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung einen weißen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag hervor.

Mit Bougaults Reagens (siehe monomethylarsinsaures Natrium S. 995) gibt Atoxyl langsam einen gelben Niederschlag, bei einer Menge

von 1 mg innerhalb 9 Stunden eine milchige Trübung. Werden dem Gemisch der zu prüfenden Lösung und des Reagens 1 oder 2 Tropfen  $n_{10}$ -Jodlösung hinzugesetzt, so entsteht rasch ein orangegelber Niederschlag, bei einer Menge von  $\frac{1}{20}$  mg innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stunde eine milchige Trübung. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Niederschlag rasch braun, weiterhin schwarz und enthält dann größere Mengen von freiem Arsen (Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 26, 13, durch Chem. Centralblatt 1907, II, 1117).

Atoxyl läßt sich durch salpetrige Säure (Salzsäure und Natriumnitritlösung) in die Diazoverbindung überführen, welche mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen kombiniert werden kann. Wird zur diazotierten Lösung eine salzsaure Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin hinzugefügt, so entsteht ein roter, krystallinischer Niederschlag (Ehrlich und Bertheim, Ber. 40, 3292; 1907). Salvarsan gibt nach dem Diazotieren mit  $\beta$ -Naphthylamin keine Färbung. Mit  $\alpha$ -Naphthylamin geben sowohl Atoxyl, wie Salvarsan Azofarbstoffe, bei Atoxyl tritt die Färbung sofort, bei Salvarsan allmählich ein.

Atoxyl kann von Natriumkakodylat und monomethylarsinsaurem Natrium leicht durch folgende, von Quinto Fiori (Boll. Chim. Farm. 49, 98; 1910) angegebenen Reaktion unterschieden werden. Atoxylösungen färben sich auf Zusatz von einigen Tropfen Chlorkalklösung orangerot. Ein Überschuß des Reagens bewirkt kanariengelbe Fällung. Natriumkakodylat und monomethylarsinsaures Natrium geben diese Reaktion nicht.

**Reinheitsprüfung.** Atoxyl darf beim Trocknen bei  $105^{\circ}$  nicht weniger als 21,6 und nicht mehr als 23,2% an Gewicht verlieren (Deutsches Arzneibuch V).

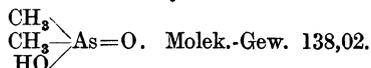
Die wässerige, mit Salpetersäure versetzte Lösung (1 : 20) darf weder durch Bariumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

**Bestimmung des Arsengehaltes.** Rupp (Arch. d. Pharmazie 256, 195; 1918) gibt ein Verfahren an, welches wesentlich einfacher ist, als das vom Deutschen Arzneibuch V. vorgeschriebene.

0,2 g Atoxyl werden in einem Jodzahlkolben mit 10 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und durch kurzes Erwärmen gelöst. Hierauf fügt man unter Umschwenken binnen  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute 1 g gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu. Ist die Gasentwicklung beendet, so verdünnt man, den Kolbenhals bspülend, mit 30 ccm Wasser und fügt alsbald 1 g krystallinische Oxalsäure hinzu, worauf die Lösung wasserklar wird. Nachdem man sich überzeugt hat, daß jede Spur superoxydischer Manganpartikel verschwunden ist oder nötigenfalls durch kurzes Erwärmen entfernt wurde, läßt man erkalten, verdünnt nochmals mit 30 ccm Wasser und versetzt mit 2 g Kaliumjodid. Nach 30 Minuten wird das ausgeschiedene Jod ohne Stärkezusatz mit  $n_{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Nach dem Deutschen Arzneibuch V. soll der Verbrauch 12,9 bis 13,1 ccm betragen.

1 ccm  $n_{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,003748 (log. = 0,57380 - 3) g Arsen, oder 0,015556 (log. = 0,19189 - 2) g Atoxyl.

**Kakodylsäure.**  
**Dimethylarsinsäure.**



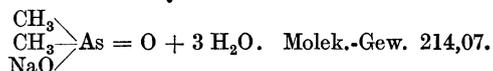
Kakodylsäure bildet weiße, geruchlose Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen. Schmelzpt. 200°.

**Erkennungsreaktion.** Beim Erhitzen der wässerigen Lösung von Kakodylsäure mit Zinnchlorürlösung entwickelt sich der charakteristische, widrige Kakodylgeruch.

Prüfung siehe unter kakodylsaurem Natrium.

**Gehaltsbestimmung.** Die Lösung von 1 g Kakodylsäure wird unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n-Kalilauge titriert. 1 ccm n-Kalilauge = 0,13802 (log. = 0,13994 - 1) g Kakodylsäure. Das medizinisch wichtigste Salz dieser Säure ist das Natriumsalz.

**Kakodylsaures Natrium<sup>1)</sup>.**  
**Dimethylarsinsaures Natrium.**



Weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser sehr leicht (1 : 1) löst. Die wässerige Lösung (1 : 20) reagiert gegen Lackmuspapier alkalisch, wird aber durch Phenolphthalein nicht oder nur äußerst schwach gerötet. Jedenfalls muß eingetretene Rotfärbung durch einen Tropfen n-Salzsäure verschwinden. Sollte jedoch die Lösung nach Zusatz von Phenolphthaleinlösung farblos bleiben, so muß durch Zusatz von einem Tropfen n-Kalilauge Rotfärbung eintreten.

**Erkennungsreaktionen.** Versetzt man 1 ccm einer Lösung von 1 g Natriumkakodylat in 100 ccm Wasser mit Bougaults Reagens (siehe unter monomethylarsinsaurem Natrium S. 995) und läßt die Mischung in einem verschlossenen Glase ca. 1 Stunde stehen, so ist der charakteristische, widrige Kakodylgeruch wahrnehmbar. (Vorsicht!)

Zum Unterschied vom monomethylarsinsauren Natrium gibt die Lösung von Natriumkakodylat mit Calciumchloridlösung keine Fällung, weder in der Kälte, noch beim Erhitzen. Weitere Reaktionen zur Unterscheidung des Natriumkakodylats vom monomethylarsinsaurem Natrium siehe unter letzterem S. 995.

Über die Unterscheidung des Natriumkakodylats vom Atoxyl siehe unter letzterem S. 992.

Die **Prüfung** des Natriumkakodylats erfolgt in der gleichen Weise wie bei monomethylarsinsaurem Natrium (S. 995) angegeben ist.

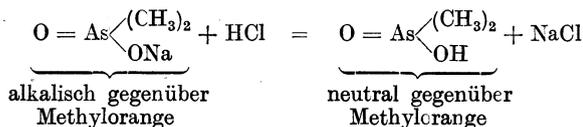
**Gehaltsbestimmung.** Der Arsengehalt des Präparates kann nach folgender Methode, welche von Rupp (Arch. d. Pharmazie 256, 194; 1918) angegeben worden ist, ermittelt werden.

<sup>1)</sup> Nach E. Merck, Prüfungsvorschriften für die pharmaz. Spezialpräparate. Darmstadt 1919.

0,2 g Natriumkakodylat werden mit 5 ccm Wasser in einem Kjeldahlkolben gespült. Die Lösung wird mit 10 ccm konz. Schwefelsäure und gleich darauf unter Umschwenken mit 2,5 g feingepulvertem Kaliumpermanganat in kleinen Teilmengen versetzt. Ohne auf die am Kolbenhals haftenden Permanganatreste zu achten, wird die Mischung unter öfterem Schütteln 15 Minuten lang stehengelassen und der Kolben sodann in schräger Stellung mit eingehängtem Trichter zunächst mit kleiner, dann mit starker Flamme etwa 15 bis 20 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit insgesamt 50 ccm Wasser in einen Jodzahlkolben übergespült und die Lösung durch einige Kryställchen Oxalsäure entfärbt. Nach dem völligen Erkalten wird mit 2 g Kaliumjodid versetzt und nach 30 Minuten ohne Stärkelösung mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat auf Farblos titriert.

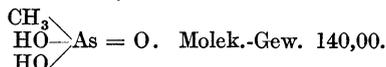
1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,010703 (log. = 0,02950—2) g  $[(\text{CH}_3)_2\text{ONaAs} = \text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}]$ .

Der Natriumgehalt des kakodylsuren Natriums ist bei Anwendung von Methylorange als Indikator acidimetrisch titrierbar.



1 ccm n-Salzsäure = 0,21407 (log. = 0,33056—1) g  $[(\text{CH}_3)_2\text{ONa} \cdot \text{As} = \text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}]$ .

### Monomethylarsinsäure und Salze.



Weißer, monokline Tafeln, leicht löslich in Wasser. Schmelzpt. 160°.

**Erkennungsreaktionen und Prüfung** siehe unter monomethylarsinsaurem Natrium.

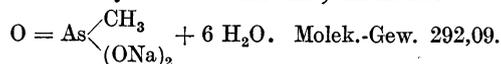
**Gehaltsbestimmung.** Man löst 0,5 g Monomethylarsinsäure in 25 ccm Wasser und titriert die Lösung unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator mit  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge.

1 ccm  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge = 0,070 (log. = 0,84510—2) g  $\text{CH}_3(\text{OH})_2\text{As} = \text{O}$ .

Das medizinisch wichtigste Salz dieser Säure ist das Natriumsalz.

### Monomethylarsinsaures Natrium<sup>1)</sup>.

#### Methyldinatriumarseniat, Arrhenal.



Weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser sehr leicht (1 : 2) löst. Die wässrige Lösung (1 : 20) reagiert gegen Lackmuspapier alkalisch und wird durch Phenolphthaleinlösung gerötet.

<sup>1)</sup> Nach E. Merck, Prüfungsvorschriften für die pharmazeutischen Spezialpräparate, Darmstadt 1919.

**Erkennungsreaktionen.** Die wässrige Lösung (1 : 20) scheidet auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weißen, in Salpetersäure oder Ammoniaklösung löslichen Niederschlag aus.

Wird die wässrige Lösung (1 : 20) mit Calciumchloridlösung versetzt, so tritt zunächst keine Veränderung ein; erhitzt man die Mischung zum Sieden, so erfolgt Abscheidung eines weißen Niederschlages, der beim Erkalten nicht in Lösung geht.

In der wässrigen Lösung (1 : 20) ruft Quecksilberchloridlösung einen rotbraunen, Kupfersulfatlösung einen grünen Niederschlag hervor. Durch diese beiden Reaktionen, sowie durch das Verhalten gegenüber Calciumchloridlösung ist das monomethylarsinsaure Natrium leicht vom kakodylsauren Natrium zu unterscheiden.

Versetzt man monomethylarsinsaures Natrium mit Bougaults Reagens<sup>1)</sup>, so tritt zum Unterschied von Kakodylat kein Kakodylgeruch auf, hingegen erfolgt Abscheidung von Arsen (Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 17, 97).

Über eine Reaktion zur Unterscheidung des monomethylarsinsauren Natriums vom Atoxyl siehe unter letzterem S. 992.

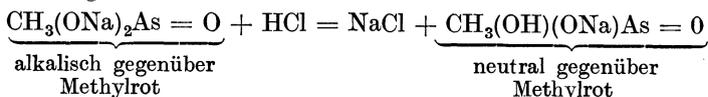
**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1 : 20) darf nach Zusatz von Ammoniummolybdatlösung beim Erwärmen im Wasserbade keinen gelben Niederschlag abscheiden.

Die wässrige Lösung (1 : 20) darf nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure (25 proz.) durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Die wässrige Lösung (1 : 20) darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure weder durch Schwefelsäure, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

**Gehaltsbestimmung.** Die Arsenbestimmung wird ausgeführt, wie bei Natriumkakodylat angegeben ist (S. 994).

Der Natriumgehalt des monomethylarsinsauren Natriums ist bei Anwendung von Methylrot als Indikator acidimetrisch titrierbar gemäß der Gleichung:



1 ccm n-Salzsäure = 0,29209 (log. = 0,46552 - 1) g  $[\text{CH}_3(\text{ONa})_2\text{As} = \text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}]$ .

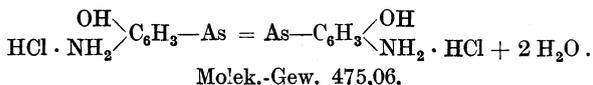
### Monomethylarsinsaures Eisen.

$(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_3\text{Fe}_2$ . Molek.-Gew. 525,65.

Rotbraune, glänzende Lamellen, welche sich in 2 Teilen kaltem Wasser lösen. Gehalt an Eisen 21,2%, an Arsen 42,7%.

Da im Handel Präparate anzutreffen sind, welche bis zu 20% Ammoniak enthalten, ist eine Prüfung des Präparates durch Erwärmen der wässrigen Lösung mit Natronlauge geboten.

<sup>1)</sup> Eine Lösung von 20 g Natriumhypophosphit in 20 ccm Wasser, welcher 200 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,17) zugesetzt werden. Der Niederschlag wird von der Lösung getrennt, indem man durch Glaswolle filtriert.

**Salvarsan<sup>1)</sup>.****Dioxydiamidoarsenobenzoldichlorhydrat.**

Gelbes Pulver von eigenartigem Geruch, in Wasser mit stark saurer Reaktion löslich. Salvarsan löst sich leicht in Methylalkohol (1 : 3) und Glycerin, weniger leicht in Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Salvarsan enthält 31,6% Arsen, auf wasserfreies Salz berechnet, ca. 34%. Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit wird Salvarsan in zugeschmolzenen Glasampullen, die mit einem indifferenten Gas gefüllt sind, abgegeben. Der Inhalt von Ampullen, die auf dem Transport beschädigt wurden, darf ebensowenig wie die eventuellen Reste aus bereits früher geöffneten Ampullen benutzt werden, da dies mit schwerer Gefahr für den Patienten verknüpft ist.

**Erkennungsreaktionen.** Wird die Lösung von 0,1 g Salvarsan in 1 ccm Methylalkohol mit 1 ccm Wasser und 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung versetzt, so entsteht eine tiefrote, klare Flüssigkeit, in welcher nach Zusatz von 5 ccm 25proz. Salpetersäure ein bräunlichgelber Niederschlag entsteht. Diese Mischung wird im Dampfbade so lange erwärmt, bis der Niederschlag rein weiß, und die Flüssigkeit gelb geworden ist. Nach dem Absetzen des käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlages wird die darüberstehende Flüssigkeit klar abgossen, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und schließlich filtriert. Das mit Ammoniaklösung im Überschuß versetzte Filtrat wird alsdann mit gleichen Raumteilen Magnesiamixtur gemischt, wobei sich eine weiße krystallinische Ausscheidung bildet. Dieser Niederschlag, auf einem Filter gesammelt und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, gibt, in Salzsäure gelöst, nach Zusatz von Zinnchlorürlösung eine braune Färbung.

0,1 g Salvarsan wird in 5 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm n-Salzsäure und 3 Tropfen Natriumnitritlösung (1 : 10) versetzt; die gelbe Färbung dieser Flüssigkeit schlägt auf Zusatz von 3 ccm Natronlauge in eine intensiv rote um.

Über qualitative Reaktionen des Salvarsans berichtet Gaebel (Arch. d. Pharmazie 249, 49; 1911). Die Reaktion auf Arsen nach Reinsch (Mercks Reag.-Verz., 4. Aufl., 336; 1916) verläuft deutlich positiv. Die Proben nach Marsh und Gutzeit treten gleichfalls kräftig ein. Die biologische Probe mit *Penicillium brevicaulis*, nach Abel und Butténberg ausgeführt, ergibt deutlichen Knoblauchgeruch. Durch diese Proben kann also Salvarsan von mineralischem Arsen nicht unterschieden werden. Zur Unterscheidung eignen sich jedoch folgende Proben: Bettendorfs Reagens gibt sofort einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich auch nach Tagen weder in

<sup>1)</sup> Die Angaben sind, wenn nicht eine andere Literaturstelle angegeben ist, den Veröffentlichungen der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a. M. entnommen.

Form noch Farbe ändert. Bräunung oder Abscheidung brauner Flocken tritt nicht auf. Bei gelindem Erwärmen entsteht eine klare Lösung, woraus sich beim Erkalten wieder der gelbe Niederschlag ausscheidet. Schwefelwasserstoff gibt keinen Niederschlag in angesäuertes Salvarsanlösung. Über den Nachweis von Arsen in Salvarsan und Neosalvarsan siehe auch Utz, Pharmaz. Centralhalle 61, 39; 1920.

Auf der leichten Oxydierbarkeit des organischen Komplexes beruhen eine Anzahl sehr empfindlicher, wenn auch nicht besonders charakteristischer Reaktionen. Eisenchlorid erzeugt noch bei einer Verdünnung 1 : 15 000 Verfärbung von Grün in Rot. Goldchlorid erzeugt momentan prächtige tiefrote Farbe. Neßlers Reagens wird augenblicklich reduziert. Phosphormolybdänsäure gibt sofort intensive Blaufärbung.

Infolge der aromatischen Amidogruppe gibt Salvarsan eine Anzahl von Azofarbstoffreaktionen, von denen die folgende als besonders empfindlich und charakteristisch bezeichnet wird. Man säuert die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure an, kühlt möglichst auf 0° ab und versetzt mit Natriumnitritlösung im geringen Überschuß. Zur Entfernung des Überschusses von salpetriger Säure fügt man nach und nach so lange Harnstoff hinzu, bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut wird. Dann setzt man gesättigte, mit Salzsäure angesäuerte  $\alpha$ -Naphthylaminlösung hinzu. Allmählich tritt eine schön rubin- bis violettrote Färbung auf, die bei längerem Stehen immer intensiver wird. Durch Erwärmen wird die Farbstoffbildung sehr beschleunigt. Die Reaktion ist erst dann beweisend für Salvarsan, wenn die gleichzeitige Anwesenheit von Arsen in der Lösung oder besser in dem erzeugten Azofarbstoff nachgewiesen wird.

Unter den angegebenen Bedingungen gibt auch Atoxyl mit  $\alpha$ -Naphthylamin einen roten Azofarbstoff. Doch tritt hier sofort die Färbung ein. Zum Unterschied von Atoxyl gibt  $\beta$ -Naphthylamin mit diazotiertem Salvarsan keine Färbung; beim Atoxyl entsteht sofort ein ziegelroter Azofarbstoff.

Das diazotierte Salvarsan kann auch mit Phenolen in alkalischer Lösung gekuppelt werden, z. B. mit Resorcin, wie von Abelin (Münch. med. Wochenschr. 1910, 1002) angegeben worden ist. Wird die diazotierte Salvarsanlösung mit alkalischer, 10 proz. Resorcinlösung versetzt, so entsteht eine schöne, rote Färbung. Zu beachten ist hierbei, daß die Lösung alkalisch bleiben muß, weil freie Mineralsäure die Farbstoffbildung verhindert.

**Chemische Prüfung.** 0,3 g Salvarsan sollen sich in 3 ccm Wasser vollständig lösen. Die klare Lösung soll gegen Kongopapier neutrale Reaktion zeigen. 5 ccm einer wässrigen Lösung (1 : 10) werden mit 4 ccm Natriumacetatlösung durch kurzes Erwärmen im Dampfbade ausgefällt und filtriert. Schwefelwasserstoff darf in dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat keine Veränderung hervorrufen. Ein weiterer Teil des Filtrates, mit je 5 ccm Ammoniaklösung und Magnesiummischung<sup>1)</sup> gemischt, darf auch bei längerem Stehen weder eine Fällung, noch eine Trübung zeigen.

<sup>1)</sup> Kryst. Magnesiumchlorid 10 g, Ammoniumchlorid 14 g, Ammoniaklösung (10 %) 70 g, Wasser 150 g.

**Bestimmung von Aminooxyphenylarsenoxyd.** Salvarsan ist leicht oxydabel (siehe S. 996). Setzt man es der Luft aus, so enthält es alsbald Aminooxyphenylarsenoxyd. Diese Tatsache ist für die praktische Anwendung als Heilmittel deshalb von der größten Bedeutung, weil letzteres ca. 20 mal giftiger ist als Salvarsan. Ein etwaiger Gehalt des Salvarsans an Aminooxyphenylarsenoxyd kann nach Ehrlich und Berthelm (Ber. 45, 764; 1912) in folgender Weise annähernd bestimmt werden.

Man löst 1 g Salvarsan in 10 ccm Methylalkohol, spült mit Wasser in einen Meßkolben zu 100 ccm, gibt 1,5 g gefälltes Calciumcarbonat hinzu und bewirkt durch vorsichtiges Durchmischen die Ausfällung der Arsenobase. Nun füllt man zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und unterwirft 50 ccm des Filtrates, nach Zusatz von 75 ccm Wasser, 5 ccm n-Salzsäure und Stärkelösung, der Titration mit  $\frac{n}{20}$ -Jodlösung. Bei guten Präparaten verbraucht man etwa 0,5 bis 0,8 ccm  $\frac{n}{20}$ -Jodlösung, was 0,5 bis 0,8% Aminooxyphenylarsenoxyd entsprechen würde.

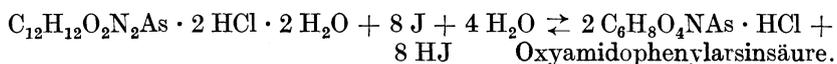
Siehe auch Cousin, Journ. de Pharm. et de Chim. 112 [7], Nr. 10; 1920, durch Pharmaz. Ztg. 66, 61; 1921.

**Ermittlung des Arsengehaltes.** Von den zahlreichen Methoden, welche zur Bestimmung des Arsens im Salvarsan vorgeschlagen wurden (siehe Utz, Süddeutsch. Apoth.-Ztg. 61, 87, 94; 1921), soll zunächst die im Pharmazeutischen Untersuchungslaboratorium der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., gebräuchliche beschrieben werden. Siehe Kircher und v. Ruppert, Ber. d. Deutsch. pharmaz. Ges. 30, 419; 1920.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 0,2 bis 0,3 g Salvarsan durch genaue Differenzwägung in einen etwa 500 ccm fassenden Hartglasrundkolben gebracht, dem eingeschliffen ein spitzwinklig abwärts gebogenes und eine mit etwas Wasser beschickte Kugelvorlage tragendes Kugelrohr angeschlossen ist, und darauf durch Kochen mit 20 ccm Schwefelsäure und 15 g gepulvertem Kaliumsulfat mineralisiert. Wenn die Flüssigkeit nach etwa 2 bis 3 Stunden farblos geworden ist, läßt man erkalten, spült Kugelrohr und Vorlage mit Wasser in den Kolben zurück, bis derselbe etwa zur Hälfte gefüllt ist und erhitzt alsdann 5 Minuten lang zum Sieden, um vorhandenes Schwefeldioxyd möglichst vollständig zu vertreiben. Unter Abkühlen fügt man darauf 48 ccm 30proz. Natronlauge und der noch stark sauren Flüssigkeit weiter etwas Stärkelösung und verdünnte Jodlösung tropfenweise bis zur Blaufärbung zu, um die letzten Reste Schwefeldioxyd wegzunehmen. Die Mischung wird mit einigen Tropfen verdünnter Natriumthiosulfatlösung wieder entfärbt und darauf in einen geräumigen Stehkolben umgegossen. Den Rundkolben spült man noch einige Male mit Wasser nach und titriert nunmehr die vereinigten Flüssigkeiten nach dem Übersättigen mit gepulvertem Natriumbicarbonat mit  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung bis zur Blaufärbung. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,003748 (log. = 0,57380—3) g Arsen. Zweckmäßig führt man nebenbei einen sog. blinden Versuch aus, um das Bindungsvermögen der zur Bestimmung erforderlichen Reagenzien für Jod festzustellen.

Andere Methoden, bei welchen die organische Substanz vorher zerstört wird, wurden angegeben von Bohrisch und Kürschner (Pharm. Centralhalle **52**, 1365, 1397; 1911) und von Lehmann (Apoth.-Ztg. **27**, 545; 1912).

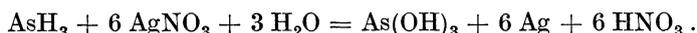
Nach Gaebel (Arch. d. Pharmazie **249**, 241; 1911) kann Salvarsan ohne vorhergehende Zerstörung der organischen Substanz durch Titration mit Jodlösung quantitativ bestimmt werden, trotzdem die diesem Verfahren zugrunde liegende Reaktion nicht quantitativ verläuft, sondern reversibel ist.



Nach Gaebels Versuchen ist das Gleichgewicht in ziemlich weiten Grenzen der Konzentration der Salvarsanlösung (0,2 bis 0,8%) konstant, und zwar werden von 1 Mol. Salvarsan anstatt 8 Atome, durchschnittlich nur 7,509 Atome Jod verbraucht; es entsprechen also 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung 0,006326 g Salvarsan.

Ein Verfahren, welches auf der Überführung des Arsens in Arsenwasserstoff beruht, gibt B. S. Evans (Repert. de Pharm. **5**, 137; 1920, durch Pharmaz. Centralhalle **61**, 740; 1920) an. Zerstörung der organischen Substanz ist nicht erforderlich. Der Arsenwasserstoff wird über erhitztes Kupfer geleitet; die Gewichtszunahme des letzteren gibt den Gehalt an metallischem Arsen an.

Utz (Süddeutsch. Apoth.-Ztg. **61**, 95; 1921) ermittelt den Arsengehalt im Salvarsan und Neosalvarsan auf elektrolytischem Wege und bedient sich dazu des von Mai und Hurt (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. **9**, 193; 1905) angegebenen Apparates, der von der Firma Wagner und Munz, München, Karlstraße 43, bezogen werden kann. Die Elektroden müssen aus reinem Blei hergestellt sein. Der sich bildende Arsenwasserstoff wird in eine Kugelvorlage geleitet, welche  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung enthält. Die Reaktion in der Vorlage verläuft nach der Gleichung:



Das nicht verbrauchte Silbernitrat wird mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung = 1,25 mg Arsen = 1,655 mg Arsenrioxyd = 1,916 mg Arsenpentoxyd.

Bei der außerordentlich großen Empfindlichkeit des Verfahrens braucht man nur geringe Mengen der Salvarsanpräparate zu den Untersuchungen zu verwenden. Man benötigt bei Vorlage von 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung etwa 0,03 g Salvarsan oder 0,05 g Neosalvarsan.

Über den Arsennachweis im Harn von mit Salvarsan behandelten Personen siehe: Merkuriew (Wiener klin. Wochenschr. **25**, 588), Heiduschka und Biechy (Apoth.-Ztg. **26**, 146), Kosian (Pharmaz. Post **48**, 321), Sanger und Black (Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 153), Gaebel, Das Salvarsan beim gerichtlichen Arsennachweis (Arch. d. Pharmazie **249**, 49; 1911) und Scheffler, Über eine kolorimetrische Arsenbestimmung im Harn und Blut von mit Salvarsan usw. behandelten Patienten (Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 3; 1921).

### Salvarsan-Natrium

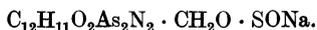
#### (Dinatriumsalz des Dioxydiamidoarsenobenzoldichlorhydrat)

löst sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaktion. 1 g Salvarsan = 1,5 g Salvarsan-Natrium. Arsengehalt ca. 20%.

Feines, goldgelbes Pulver von eigenartigem Geruch.

### Neosalvarsan.

#### Dioxydiamidoarsenobenzol-mono-methansulfinsaures Natrium.



Gelbliches Pulver von eigenartigem Geruch, welches sich in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion löst. Arsengehalt ca. 20%. Neosalvarsan ist gegen atmosphärische Luft außerordentlich empfindlich und nimmt bei Zutritt von Sauerstoff sehr rasch eine wesentlich erhöhte Toxizität an.

Zur Prüfung von Neosalvarsan schlägt *van Itallie* (Pharm. Weekbl. 58, 186; 1921, durch Chem.-Ztg. 45, Rep. 205; 1921) als zweckmäßig vor: 1. Die Reaktion von *Denigès* mit Eisenchlorid, rote bis rotviolette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet. 2. Die Reaktion nach *Denigès* mit 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd (auf 5 ccm 1 : 1000), 0,5 ccm Ammoniaklösung und 1 Tropfen Kupfersulfatlösung (4%); intensiv blaugrüne Färbung, die mit Salzsäure rot wird.

Der Arsengehalt kann nach der Methode, welche von *Kircher* und *v. Ruppert* zur Bestimmung des Arsens im Salvarsan mitgeteilt worden ist (siehe S. 998), ermittelt werden. Auch die anderen dort angegebenen Verfahren sind anwendbar.

Zur Unterscheidung des Neosalvarsans von Salvarsan können nach *Utz* (Südd. Apoth.-Ztg. 1919, 856) folgende Reaktionen benutzt werden.

5 ccm einer Lösung von Neosalvarsan (1 : 1000) liefern mit 0,1 ccm verdünnter Salzsäure sofort einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten nicht wieder erscheint. Salvarsan gibt keinen Niederschlag.

Versetzt man Neosalvarsan im gleichen Verhältnis mit Essigsäure, so findet Trübung statt, die sich beim Erhitzen verstärkt und endlich einen gelben Niederschlag absetzt. Salvarsan liefert keinen Niederschlag. Bei der obigen Behandlung des Neosalvarsans findet Hydrolyse statt; dabei wird Formaldehyd abgeschieden, welcher mit *Schiff'schem* Reagens nachgewiesen werden kann. Nach Zusatz von 2,5 ccm des *Schiff'schen* Reagens zu der Lösung tritt sofort eine schöne violette Färbung ein, die sich beim Stehen nicht verändert, aber nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure blau wird. Salvarsan, welches keine Methylgruppe enthält, gibt die Reaktion nicht.

Ein Verfahren zur Erkennung von gefälschtem Neosalvarsan gibt *Rödel* (Dtsch. med. Wochenschr. 1920, Nr. 36, durch Pharmaz. Ztg. 65, 887; 1920) an.

### Silber-Salvarsan.

#### Natriumsalz des Silber-Dioxydiamidoarsenobenzols.

Braunschwarzes Pulver, welches sich in Wasser leicht löst; die Lösung ist vollständig klar und zeigt alkalische Reaktion. Es enthält 22,5% Arsen und 14% Silber.

Auch das Silbersalvarsan wird bei Luftzutritt bald zersetzt und dadurch giftig. Lösungen von zersetztem Silbersalvarsan sind nicht mehr durchsichtig, sondern zeigen eine mehr oder minder starke Opaleszenz und gelegentlich auch unlösliche Teilchen.

### Neosilbersalvarsan.

#### Verbindung von Silbersalvarsan und Neosalvarsan.

Neosilbersalvarsan ist ein durch Silber nach einem besonderen Verfahren aktiviertes und biologisch verstärktes Neosalvarsan. Neosilbersalvarsan ist ein braunschwarzes Pulver, welches sich in Wasser außerordentlich leicht löst. Die Lösung ist vollkommen klar und zeigt schwach alkalische Reaktion. Der Arsengehalt beträgt ca. 20%, der Silbergehalt ca. 6%. Bei gleicher Konzentration haben Lösungen von Neosilbersalvarsan und Silbersalvarsan den gleichen Farbenton; gegenüber Kohlendioxyd zeigen sie ein unterschiedliches Verhalten; beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wässrige Lösung von Neosilbersalvarsan (1 : 30) entsteht kein Niederschlag, während bei Silbersalvarsanlösungen sofort Ausfällung erfolgt. Einwandfreies Neosilbersalvarsan zeigt im mikroskopischen Bilde ein optisch leeres Gesichtsfeld bei starker und schwacher Vergrößerung; es finden sich nur allerfeinste Partikelchen. Zersetztes Neosilbersalvarsan zeigt im mikroskopischen Bilde Schollen und Kügelchen, die Lösungen sind nicht mehr durchsichtig, sondern zeigen eine mehr oder minder starke Opaleszenz oder rötliche Verfärbung an Stelle der ichthyolbraunen Farbe.

Neosilbersalvarsan, das nur in Originalpackung in den Handel gelangt, wird im Georg-Speyer-Haus zu Frankfurt a. M. geprüft.

### f) Brompräparate<sup>1)</sup>.

#### Äthylbromid.

#### Äther bromatus.

$C_2H_5Br$ . Molek.-Gew. 108,97.

Äthylbromid ist eine klare, farblose, stark lichtbrechende, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 1,453 bis 1,457 und den Siedep. 38 bis 40° hat. Ganz reines Äthylbromid zeigt das spez. Gewicht 1,4735 und den Siedep. 38 bis 39°. (Da sich ein solches Präparat infolge Zersetzung leicht gelb färbt, wird das Handelsprodukt mit etwa 1% Alkohol geliefert, welcher die Zersetzung verhindert oder verzögert. Auch das Deutsche Arzneibuch gestattet einen Gehalt von 1% Alkohol.)

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr. Bei der Bearbeitung der Artikel: Äthylbromid und Bromoform wurde die in der 6. Auflage von Dr. J. Meßner besorgte Bearbeitung benutzt.

**Prüfung auf Verunreinigungen.** Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: Verdunstet man 20 ccm Äthylbromid auf dem Dampfbade, so darf nicht mehr als 1 mg Rückstand hinterbleiben.

**Phosphorverbindungen:** Werden 5 ccm Äthylbromid in einer kleinen Porzellanschale verdampft, so darf sich kein unangenehmer, knoblauchartiger Geruch bemerkbar machen (vgl. Chem.-Ztg. 32, Rep. 638; 1908 oder Pharm. Ztg. 49, 931; 1908).

**Bromwasserstoff:** Äthylbromid reagiere neutral. Schüttelt man 10 ccm Äthylbromid mit 10 ccm Wasser einige Sekunden lang, hebt 5 ccm der wässerigen Schicht ab und versetzt mit 2 Tropfen  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung, so darf sich die Mischung innerhalb 5 Minuten nicht trüben.

**Anmerkung.** Das Äthylbromid darf nicht direkt mit Silbernitratlösung geschüttelt werden, da sich sonst immer Bromsilber bildet.

**Amylverbindungen, Äthylenbromid, organische Schwefelverbindungen:** In einem mit Glasstöpsel versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Glaszylinder schüttelt man während einer Stunde 10 ccm Äthylbromid mit 10 ccm Schwefelsäure öfter gut durch. Während dieser Zeit darf keine Gelbfärbung der Schwefelsäure zu bemerken sein.

**Äthyläther:** Ein eventueller Gehalt von Äther ergibt sich aus einem zu niedrigen spez. Gewicht. (Äther soll in Handelssorten bis zu 15% vorgekommen sein. Pharmaz. Centralhalle 35, 674.)

Äthylbromid als Vergällungsmittel für Branntwein (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1921, Gesetze und Verordnungen 26). Siedepunkt etwa 40°. Spez. Gewicht 1,452 bis 1,458. Werden 20 ccm Äthylbromid mit 40 ccm Wasser durchgeschüttelt, so soll nach der Trennung der Flüssigkeiten die untere Schicht wenigstens 19 ccm betragen.

### Bromalin<sup>1)</sup>.

#### Hexamethylentetramin-Äthylbromid.

$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Molek.-Gew. 249,14.

Farblose Blättchen oder weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser sehr leicht (1 : 1) löst. Die wässrige Lösung (1 : 10) reagiert gegen Lackmuspapier sauer. Bromalin enthält 32% Brom.

**Erkennungsproben.** Erhitzt man die Lösung von 1 g Bromalin in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Formaldehyd.

Die wässrige Lösung von Bromalin (1 : 20) gibt, mit gesättigtem Bromwasser im Überschuß versetzt, einen orangegelben Niederschlag.

Erhitzt man die Lösung von 1 g Bromalin in 10 ccm Kalilauge zum Sieden, so entweicht Ammoniak.

Schüttelt man eine Lösung von 1 g Bromalin in 10 ccm Wasser nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure mit Chloroform und wenig Chlorwasser, so nimmt das Chloroform eine gelbbraune Farbe an.

**Bestimmung des Bromgehaltes.** 10 ccm der Lösung von 1 g Bromalin in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm Salpetersäure (25 proz.) und 10 ccm

<sup>1)</sup> Angaben aus den Prüfungsvorschriften für die pharmazeutischen Spezialpräparate der chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt 1919.

$\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung versetzt und nach Zusatz von 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung titriert.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,007992 (log. = 0,90266 — 3) g Brom und = 0,024914 (log. = 0,39644 — 2) g Bromalin.

### Bromipin<sup>1)</sup>.

Ein Bromadditionsprodukt des Sesamöles.

Bromipin gelangt in zwei Sorten, die sich im Bromgehalt unterscheiden, in den Handel.

1. Bromipin mit einem Bromgehalt von 10%. Hellgelbes, fettes Öl vom spez. Gewicht 0,995 bis 0,997.

2. Bromipin mit einem Bromgehalt von  $33\frac{1}{3}$ %. Gelbbraunes, fettes Öl vom spez. Gewicht 1,30 bis 1,302.

**Prüfung auf freie Säuren.** Die Lösung von 1 ccm Bromipin in 10 ccm Chloroform soll nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung durch einen Tropfen  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge gerötet werden.

**Nachweis und Bestimmung des Broms.** 3 g Bromipin (10 Proz.) oder 2 g Bromipin ( $33\frac{1}{3}$  Proz.) werden in einem Porzellanschälchen durch Kochen mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Alkohol (ca. 96 Gew.-Proz.) verseift. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedampft und der Abdampfrückstand eingeäschert. Der Glührückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung auf das Volumen von 200 ccm gebracht und filtriert. Um Brom nachzuweisen, versetzt man 20 ccm des Filtrates mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion, wenig Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform. Für die quantitative Bestimmung des Broms werden 100 ccm (resp. 50 ccm, wenn das  $33\frac{1}{3}$  Proz. Präparat untersucht wird) der filtrierten Lösung des Glührückstandes in einen Scheidetrichter gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Sodann fügt man 20 ccm Chloroform und frisch bereitetes Chlorwasser (17 ccm bei dem 10 Proz. Präparat und 36 ccm bei dem  $33\frac{1}{3}$  Proz.) hinzu, schüttelt tüchtig um und läßt die Chloroformlösung nach gutem Absetzen in eine Flasche mit Glasstopfen ablaufen, worauf man nochmals mit 5 ccm Chloroform ausschüttelt. Nach dem Ablassen der Chloroformlösung, welche mit der ersten Ausschüttelung vereinigt wird, setzt man nochmals einige Tropfen Chlorwasser zu und schüttelt das evtl. noch freigewordene Brom wieder mit 5 ccm Chloroform aus, worauf man zur Sicherheit nochmals mit einer kleinen Menge Chloroform ausschüttelt. Das Hinzufügen von Chlorwasser und Ausschütteln mit Chloroform wird so lange fortgesetzt, bis das Chloroform durch Farblosbleiben das Ende der Bromentbindung anzeigt. Die vereinigten Lösungen von Brom in Chloroform filtriert man durch ein trockenes Filter in eine andere Glasstöpselflasche, versetzt mit 30 ccm Kaliumjodidlösung (10 Proz.), schüttelt kräftig um und titriert das freigewordene Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,007992 (log. = 0,90266 — 3) g Brom.

<sup>1)</sup> Angaben aus den Prüfungsvorschriften für die pharmazeutischen Spezialpräparate der chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt 1919.

**Bromoform.**CHBr<sub>3</sub>. Molek.-Gew. 252,77.

Bromoform ist eine farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser sehr wenig, leicht hingegen in Alkohol und Äther löst. Reinstes Bromoform hat das spez. Gewicht 2,904 bis 2,910, erstarrt zwischen + 7 und 8° und siedet zwischen 148 und 150°. Das Deutsche Arzneibuch V. verlangt Bromoform, welches, um eine bessere Haltbarkeit zu gewährleisten, annähernd 4% absoluten Alkohol enthält. Dieses alkoholhaltige Bromoform hat das spez. Gewicht 2,638 und erstarrt zwischen + 4 und 5°. Bei der Destillationsprobe geht der Alkohol als Vorlauf unter 100° über, während das Bromoform zwischen 148 und 150° destilliert. Die Angabe des Deutschen Arzneibuches V. über das spez. Gewicht des 4% Alkohol enthaltenden Bromoforms (2,829 bis 2,833) ist unzutreffend. (Siehe auch Feist und Garnier, Arch. d. Pharmazie 249, 458; 1911.) Bromoform mit 1% absolutem Alkohol hat das spez. Gewicht 2,814 und erstarrt zwischen 5 und 6°.

**Reinheitsprüfung.** Zwischen 148 und 150° müssen mindestens 90 Vol.-Proz. überdestillieren.

Bromoform darf nicht erstickend riechen (Bromkohlenoxyd, Bromwasserstoff).

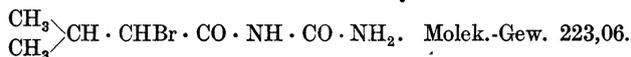
Bromoform muß vollkommen farblos sein. Schüttelt man 5 ccm Bromoform mit 5 ccm Wasser und 1 ccm Jodzinkstärkelösung, so darf weder die Jodzinkstärkelösung sofort gebläut, noch das Bromoform sofort gefärbt werden (Brom).

Schüttelt man 10 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser und hebt sofort 5 ccm von dem Wasser ab, so darf dieses weder Lackmuspapier sogleich röten, noch durch Zusatz von Silbernitratlösung getrübt werden (Bromwasserstoffsäure).

Schüttelt man 10 ccm Bromoform in einem mit Schwefelsäure gespültem Glasstöpselglase mit 10 ccm konz. Schwefelsäure, so darf sich letztere innerhalb 10 Minuten nicht färben (fremde Halogenverbindungen).

Schüttelt man 20 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser nach Zusatz von Ammoniak- und Silbernitratlösung innerhalb einer halben Stunde keine Reduktionserscheinung hervorrufen (Aldehyde).

Über die Zersetzlichkeit des Bromoforms unter dem Einfluß von Licht und Luft siehe Ber. d. Deutsch. pharmaz. Ges. 1905, 387.

**Bromural<sup>1)</sup>.****α-Monobromisovalerianylharnstoff.**

Kleine, weiße Nadelchen von schwach bitterem Geschmack, welche sich in kaltem Wasser etwa zu 0,4%, leichter in heißem Wasser lösen.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der chemischen Fabrik Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rhein.

In Alkohol und Äther ist Bromural sehr leicht löslich. Schmelzpunkt bei 147 bis 149°. Bromgehalt: 34%.

**Erkennungsproben.** Wird 0,1 g Bromural mit 2 ccm konz. Salpetersäure und 5 Tropfen Silbernitratlösung kurze Zeit erhitzt, so entsteht sehr bald ein Niederschlag von Bromsilber.

Beim Kochen von 5 ccm Natronlauge mit 1 g Bromural entwickelt sich Ammoniak. Wird die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Salpetersäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft, so hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch der Valeriansäure.

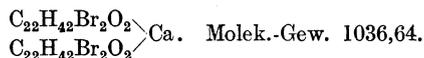
Werden 3 g Bromural mit 40 ccm alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge 3 Stunden lang auf dem Wasserbade in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen erwärmt, so scheidet sich bald ein weißer Niederschlag aus, welcher im wesentlichen aus Kaliumbromid und Kaliumcyanid besteht. In die von diesem Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit wird zur Neutralisation Kohlensäure eingeleitet, wobei zu Beginn reichlich ammoniakalische Dämpfe entweichen. Nach dem Filtrieren wird der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Das Destillat besitzt einen eigenartigen, an Fruchtäther erinnernden Geruch. Der weiße Rückstand wird aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise derbe Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem Wasser und Alkohol löslich sind. Die Lösungen reagieren neutral. Die Krystalle schmelzen bei 216 bis 217°. (Nachweis der  $\alpha$ -Stellung des Broms.) Die entstandene Verbindung ist Dimethylakrylharnstoff

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2.$$

**Bestimmung des Bromgehaltes.** Ein Gemisch von 1 g Bromural und 4 g einer Mischung von 1 Teil Soda und 2 Teilen Salpeter wird im Platintiegel erhitzt, bis die Masse vollständig weiß ist. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und im Filtrate nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Brom in der üblichen Weise durch Fällen mit Silbernitratlösung bestimmt. Das Gewicht des Bromsilbers soll nicht mehr als 0,84 g betragen. Nach der Formel berechneter Bromgehalt: 35,84%.

### Sabromin<sup>1)</sup>.

#### Dibrombehensaures Calcium.



Sabromin bildet ein weißes, geruch- und geschmackfreies Pulver von neutraler Reaktion, welches in Wasser und Alkohol unlöslich, in Äther, Chloroform und Benzol hingegen löslich ist. Sabromin enthält nach dem Trocknen ca. 29% Brom und 3,8% Calcium.

**Erkennungsproben.** 5 ccm Natronlauge werden mit 0,2 g Sabromin eine Minute lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit 5 ccm

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld und der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Wasser wird die Mischung mit verdünnter Essigsäure angesäuert und filtriert. Im Filtrat wird in der üblichen Weise Calcium und Brom nachgewiesen.

Erhitzt man Sabromin in einem trockenen Reagensglase, so entweicht Bromwasserstoff, und es tritt der Geruch nach Fettsäuren auf.

**Reinheitsprüfung.** Werden 0,25 g Sabromin in 5 ccm Chloroform gelöst und 3 Tropfen absoluter Alkohol zugegeben, so darf die Flüssigkeit höchstens opalisierend getrübt werden und nach 24 Stunden einen nur sehr geringen Bodensatz abgeschieden haben.

Werden 20 ccm Wasser mit 1 g Sabromin geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat Lackmuspapier nicht verändern, nach Zusatz von Silbernitrat- oder Bariumnitratlösung sich nicht trüben und nach dem Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Bestimmung des Bromgehaltes.** 2 g des bei 100° getrockneten Präparates werden mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (10 proz.) 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf spült man die Flüssigkeit in eine Schale, verdampft den Alkohol und bringt die Lösung auf das Volumen von 500 ccm und filtriert. 250 ccm des Filtrates werden mit 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung versetzt. Nach Zusatz von 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung wird mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung titriert. Der Bromgehalt des bei 100° getrockneten Präparates darf nicht weniger als 29% betragen.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,007992 (log. = 0,90266 — 3) g Brom.

## g) Fermente<sup>1)</sup>.

### Enzyme.

Die Untersuchung der im Handel erhältlichen Enzyme, wie sie zu technischen und medizinischen Zwecken Verwendung finden, beschränkt sich in der Regel nur auf die Feststellung ihres fermentativen Wirkungswertes, eine Prüfung auf Verunreinigungen dürfte kaum in Frage kommen, wenn eine solche nicht für ein offizinelles Präparat besonders vorgeschrieben sein sollte. Die Handelsenzyme sind auch niemals rein im chemischen Sinne, enthalten vielmehr stets andere Substanzen, welche bei der Isolierung des betreffenden Enzymes in dieses übergehen, wie Eiweißstoffe, Zucker, Salze usw. In den meisten Fällen werden die Enzyme auch auf einen bestimmten Wirkungswert oder auf einen Minimalwirkungswert eingestellt, wobei ihnen irgendein indifferentes Vehikel, wie Saccharose, Milchezucker u. dgl., zugesetzt wird. Dabei wird der Fabrikant, wie z. B. beim Herstellen von Pepsin, schon im eigenen Interesse dafür Sorge tragen müssen, daß ein Vehikel zum Verdünnen des Präparates verwendet wird, das dem Zweck und der Anwendung des Pepsins nicht zuwiderläuft. Er wird zum Mischen eines offizinelles Pepsins nicht etwa Calciumcarbonat nehmen, da er ja sonst entgegen der Vorschrift der Arzneibücher ein unlösliches Präparat erhalten würde (vgl. Funck und Möller, Pharmaz. Centralhalle

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. J. Meßner.

1919, 517). Er wird ebensowenig ein Vehikel wählen, das die Wirkung des Enzymes ungünstig beeinflusst oder gar ein solches, das gesundheitsschädlich sein könnte.

Die Identitätsprüfung der Enzyme fällt mit ihrer quantitativen Bestimmung zusammen; spezifische Reaktionen, die sich durch eine Färbung oder Fällung kundgeben, sind nicht üblich oder doch zum mindesten nicht genügend eindeutig, als daß man sich ihrer mit Nutzen immer bedienen könnte. Im folgenden ist deshalb von der Angabe qualitativer Reaktionen Abstand genommen worden. Wer sich für solche interessiert, sei auf Mercks Reagenzien-Verzeichnis verwiesen.

## Chymosin.

### Labferment, Rennin.

Diese aus dem Labmagen des Kalbes gewonnene Koagulase kommt sowohl in Form von Pulver als auch in Form von Lösungen (Labessenz) in den Handel. Die Handelspräparate sind alle mit indifferenten Zusätzen (Milchzucker usw.) versetzt, ebenso enthalten die Labflüssigkeiten gewöhnlich Zusätze von Kochsalz und Borsäure oder Alkohol. Ihr Wirkungswert wird zumeist durch das Verhältnis ihres Gerinnungsvermögens gegenüber Kuhmilch angegeben. So versteht man unter einer Labessenz „1 : 10 000“ eine Lablösung, von der 1 ccm 10 l Kuhmilch in einer bestimmten Zeit vollständig zu laben vermag. (Über den Begriff des „Labens“ vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 25 oder Green - Windisch, Die Enzyme, 1901, 236.)

Eine einfache Prüfungsmethode des Labfermentes bzw. einer daraus bereiteten Lösung ist folgende: Man erwärmt 1 l Kuhmilch auf 37° und gibt dazu 10 ccm einer Mischung von 10 ccm Labflüssigkeit und 90 ccm Wasser (gut mischen!). In kurzen Zwischenräumen taucht man einen Finger in das Gemisch und stellt fest, nach welcher Zeit beim Herausnehmen des Fingers in der Masse eine Lücke entsteht, welche sich sofort mit gelber Molkenflüssigkeit füllt. Man erfährt auf diese Art die Zeit, in der die vollständige Gerinnung der Milch vor sich gegangen ist. Man berechnet dann die Wirkungsstärke der untersuchten Labflüssigkeit nach der Formel:  $\frac{1000 \cdot 40}{t}$ . Ergab sich z. B. eine Gerinnungszeit von 4 Minuten, so ist die Labstärke  $\frac{1000 \cdot 40}{4}$  = 10 000, womit ausgedrückt wird, daß 1 ccm Labessenz in 4 Minuten 1000 ccm Milch, in 40 Minuten daher 10 000 ccm Milch zur Gerinnung bringt.

Ähnlich ist die Methode Teicherts (Milchwirtschaftl. Zentralbl. 7, 74; 1911 oder Milchztg. 40, 237; 1911). Man verdünnt die zu prüfende Labessenz im Verhältnis 1 : 10 mit Wasser und gibt davon 2 ccm zu 100 ccm auf 35° erwärmter Milch. Man mischt gut und bewegt das Thermometer langsam in der Flüssigkeit hin und her, bis sich hinter dem Instrument feine Flocken zeigen. Die Zeit von der Mischung bis zur Dicklegung der Milch wird mit der Uhr genau verglichen und

die Berechnung der Wirkungsstärke der Labflüssigkeit dann nach der Formel  $\frac{\text{Verdünnungszahl} \cdot 2400 \text{ Sekunden}}{\text{beobachtete Sekundenzahl}}$  berechnet.

Labpulver werden in derselben Weise geprüft. Man löst zu diesem Zwecke 1 g des zu prüfenden Präparates in 100 ccm Wasser, läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, schüttelt nochmals gut um und gibt 1 ccm davon zu 100 ccm Milch bei 35°. Man berechnet zunächst die Stärke der erhaltenen Lösung und daraus die des Labpulvers bzw. der Labtabletten oder Labkugeln.

Bezüglich der üblichen klinischen Bestimmungsmethoden des Labfermentes sei auf Wohlgemuth, Grundriß der Fermentmethoden, 1913, 163 (Verlag von Julius Springer, Berlin) verwiesen.

### Diastase.

#### Amylase, Ptyalin.

Die Diastase ist ein Ferment, das Stärke hydrolytisch in Dextrin und Zucker (Maltose) spaltet. Im Handel unterscheidet man je nach Herkunft, Darstellung und Wirkungswert „Diastase absolut“, „Maltin“ (auch „Diastas“ genannt) und „Taka-Diastase“ (Koji-Ferment). Die Untersuchung dieser Fermente gründet sich entweder auf die Menge der von ihnen gebildeten Maltose oder auf das Stärkelösungsvermögen überhaupt. Diese beiden Bestimmungsmethoden kommen für die Prüfung von Diastasepräparaten sowie für medizinische und gärungstechnische Zwecke in gleicher Weise in Betracht.

Bei der Bestimmung des Wirkungswertes der Diastase und der Enzyme überhaupt muß man berücksichtigen, daß es bisher nicht gelungen ist, reine 100 proz. Fermente herzustellen. Man ist deshalb nicht in der Lage, den Wert des Enzyms in Prozenten anzugeben, muß sich vielmehr damit begnügen, relative Werte zu normieren, deren Einheiten mit mehr oder weniger Willkür festgelegt wurden. Wenn man die in Frankreich officinelle Diastase als eine 100 proz. bezeichnet, so ist das nur cum grano salis zu verstehen. Diese Diastase soll vorschriftsmäßig 100 Teile Stärke lösen, die Bezeichnung „100 proz.“ ist demnach völlig unrichtig; man würde sie besser „Diastase 1 : 100“ nennen, womit die Wirkungsstärke allerdings immer noch nicht genau angegeben ist. Erst mit der Angabe der Temperatur, Konzentration der Versuchslösung, der Versuchsdauer und der Berechnungsart ist der Wirkungswert einer Diastase einigermaßen einwandfrei bestimmt. Etwaige kurze Handelsbezeichnungen geben somit keinen zuverlässigen Aufschluß über den Wirkungswert einer Diastase. Will man diesen zuverlässig gestalten, so muß die Untersuchungsmethode und der mit dieser feststellbare Wert zwischen Käufer und Konsument vereinbart sein.

#### 1. Bestimmung der Diastase auf Grund der durch das Enzym gebildeten Maltose bzw. der Fehlingsche Lösung reduzierenden Kohlenhydrate.

Eine verhältnismäßig einfache Untersuchungsmethode ist die des französischen Arzneibuches, die in der von Grimbert gegebenen Modifikation folgendermaßen ausgeführt werden kann: In einem Glas-

kölbchen von 250 ccm Rauminhalt erhitzt man 5 g gut ausgewaschene und bei 38° getrocknete Kartoffelstärke mit 100 ccm neutralem Wasser auf dem Dampfbade, bis ein gleichmäßiger Kleister entstanden ist. Man bringt den Kolben mit Inhalt dann in einem Wärmeschrank auf 55° und setzt ihn dort bei dieser Temperatur während einer Stunde der Wirkung von 0,05 g der zu prüfenden Diastase aus. Nach Ablauf dieser Zeit muß eine klare, leicht filtrierbare Flüssigkeit entstanden sein. Man filtriert sie und mischt 5 ccm davon in einem Kölbchen von 150 ccm Rauminhalt mit 35 ccm Wasser und 20 ccm Fehlingscher Lösung. Diese Mischung wird zum Sieden erhitzt und 3 Minuten lang im Sieden erhalten. Nach dem Absitzen des entstandenen Niederschlages muß die erhaltene Flüssigkeit farblos sein. Mit dieser Probe ist demnach das Verlangen des Arzneibuches erfüllt, daß 1 g Diastase aus 100 g Stärke unter den vorgeschriebenen Bedingungen mindestens 40 g Maltose bildet, wobei 1 ccm der verbrauchten Fehlingschen Lösung mit 0,005 g Maltose in Rechnung gesetzt ist (Grimbert, Journ. Pharm. Chim. 7, 105; 1913; 13, 5; 1916).

Für die Gärungstechnik hat die Methode von Lintner besondere Beachtung gefunden, sie eignet sich aber auch für die Prüfung von Diastasepräparaten. Bei ihrer Ausführung bedient man sich einer 2proz. Lösung der sog. „löslichen Stärke“. Von dieser Lösung gibt man in eine Reihe von 10 Reagensgläsern je 10 ccm und fügt der Reihe nach von der zu prüfenden Diastaselösung 0,1 bis 0,2 bis 0,3 usw. bis zu 1 ccm zu, mischt gut und läßt die Proben bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang stehen; alsdann gibt man in jedes Glas 5 ccm Fehlingsche Lösung und bringt die Gläser mittels eines geeigneten Drahtgestelles ins siedende Wasserbad. Nach Verlauf von 10 Minuten stellt man fest, in welchem Glase eben alles Kupfersalz reduziert ist. Nötigenfalls kann man zwischen den beiden Grenzgläsern nochmals einen Reihenversuch anstellen. Hat man gar keinen Anhaltspunkt für die Stärke der zu prüfenden Diastaselösung, so wird man entsprechende Vorversuche anstellen, um die Diastaselösung auf eine dem besprochenen Versuch entsprechende Verdünnung zu bringen. Um für die Diastasewirkung einen bestimmten Ausdruck zu geben, hat Lintner das Fermentativvermögen der Diastase = 100 gesetzt, wenn von einer Diastaselösung 0,1 : 250 Wasser 0,3 ccm ausreichen, um in 10 ccm einer 2proz. Stärkelösung bei gewöhnlicher Temperatur, im Verlaufe 1 Stunde soviel Maltose zu erzeugen, als 5 ccm Fehlingscher Lösung entspricht. Es entsprechen dann 0,3 ccm 0,12 mg Diastase, so daß sich das Fermentativvermögen (= F) folgendermaßen berechnen läßt: Von einer Lösung, 0,1 g Diastase in 100 ccm enthaltend, waren 0,3 ccm = 0,3 mg Diastase erforderlich; dann ist  $F = 40$  (d. h.  $0,3 : 0,12 = 100 : x$ .  $x = 40$ ). (Lintner, Journ. f. prakt. Chemie 34, 383; 1886.)

Eine weitere recht brauchbare Methode ist die von Pollak angegebene. Man benützt hierzu einen 3proz. Stärkekleister aus Amylum Marantae (Arrowrootstärke). Hiervon werden 50 ccm in einem Glaskölbchen auf 40° erwärmt, 10 ccm der zu prüfenden Diastaselösung

zugesetzt und das Gemisch bei einer Temperatur von  $37,6^{\circ}$  bis zur Verflüssigung gehalten. Eine kleine Probe versetzt man dann mit Jodjodkaliumlösung, um zu konstatieren, ob alle Stärke in Zucker und Dextrin umgesetzt ist. Diese Probe wird so lange wiederholt, bis keine Bläuung, sondern nur mehr eine rein braune Färbung auftritt. Die Zeit vom Beginne des Versuches bis zum Eintritt dieser Reaktion wird notiert. Es werden nämlich dann zu 150 ccm Stärkekleister bei  $40^{\circ}$  so viel Kubikzentimeter der zu prüfenden Diastaselösung zugegeben, als beim Vorversuch Minuten verstrichen sind. Als dann wird die Mischung bei  $37,6^{\circ}$  gehalten und genau nach 30 Minuten zur Unterbrechung des enzymatischen Prozesses 3 ccm (10 proz.) Kalilauge zugegeben. Nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur wird das Ganze auf 300 ccm gebracht. Von dieser so erhaltenen Zuckerlösung läßt man aus einer Bürette in ein geräumiges Glaskölbchen tropfen, in dem sich 50 ccm siedende Fehlingsche Lösung befinden. Das Ende der Reaktion kann mit Hilfe von Ferrocyankaliumlösung als Indikator festgestellt werden. Für 1 ccm Kupferlösung kann man 0,005 g Maltose in Rechnung bringen. (Vgl. Pollak, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **1903**, 729; Wochenschr. f. Brauerei **1903**, 595; Egloffstein, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1903**, 330; Chrzaszcz-Pierozek, Wochenschr. f. Brauerei **1910**, 151; Zeitschr. f. Spiritusind. **33**, 66; 1910.)

Bezüglich der Zuckerbestimmungsmethoden der Diastase sei noch auf folgende Literaturstellen verwiesen: Sykes - Mitchell, The Analyst **21**, 122; 1896; Söldner, Pharmaz. Ztg. **34**, 493; 1889; Takamine, Journ. Soc. Chem. Ind. **17**, 437; 1898; Barth, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 368; 1901; Mohr, Wochenschr. f. Brauerei **19**, 313; 1902; Ford, Zeitschr. f. Spiritusind. **28**, Nr. 1 bis 4; 1905; Wirth, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **31**, 421; 1908; Sherman - Kendall - Clark, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1073; 1910 und Evans, Journ. of physiol. **44**, 191; 1912.

## 2. Bestimmung der Diastase auf Grund des Hydrolyseprozesses mittels der Jodstärke-Reaktion.

Methode von Dunstan und Dimmock: Von einer 0,1 proz. Stärkelösung gibt man in zwei Flaschen je 100 ccm, setzt der einen 10 ccm und der anderen 20 ccm der zu prüfenden Diastaselösung zu und läßt beide Flaschen 3 Stunden lang bei  $38$  bis  $49^{\circ}$  stehen. Die Reaktionsprodukte werden in der Weise geprüft, daß man aus jeder Flasche einen Tropfen entnimmt und ihn auf einer Glasplatte mit 1 Tropfen Jodlösung zusammenbringt. Färben sich die Proben blau, so muß die Digestion in beiden Flaschen nach weiterem Zusatz von Diastase wiederholt werden, bleiben die Proben ungebläut, so muß der Versuch mit geringeren Diastasemengen wiederholt werden. Gibt die eine Probe Blaufärbung, die andere nicht, so liegt das gesuchte Resultat zwischen den zwei zum Versuch genommenen Diastasemengen. Durch Interpolieren kann man dann feststellen, wie viel Diastase nötig ist, um 0,1 g Stärke gerade in Lösung zu bringen bzw. in Zucker und Dextrin

überzuführen. Dieterich hat diese Methode modifiziert. Hiernach gibt man in eine Reihe von Reagensgläsern je 10 ccm 1proz. Stärkelösung und dann steigende Mengen der zu prüfenden Diastaselösung und zwar 0,2 bis 0,3 bis 0,4 ccm usw. Die Proben werden 3 Stunden lang bei 60° gehalten und dann in jedes Glas 1 Tropfen Jcdlösung gegeben. Man erfährt so, in welchem Glase die Stärke gerade vollkommen umgewandelt worden ist. Will man den Prozentgehalt der Diastase nennen, so legt man der Berechnung auf 2000 Teile Stärke 1 Teil Diastase zugrunde. (Dunstan - Dimmock, Pharm. Journ. Trans. 1879, 733; Roberts, Proc. Roy. Soc. 32, 145; 1881; Dieterich, Helfenb. Annalen 1888, 17; Detmer, Zeitschr. f. physiol. Chemie 7, 1; 1882; Kleemann, Landw. Versuchsstat. 63, 93; 1906; Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 798; 1908; Ellrodt, Zeitschr. f. Spiritusind. 37, 239; 1914.)

Eine ähnliche Methode hat Wohlgemuth für physiologische Zwecke ausgearbeitet. Vgl. Wohlgemuth, Biochem. Zeitschr. 9, 5; 1908 und Grundriß der Fermentmethoden, 1913, 30; Schirokauer-Wilenko, Biochem. Zeitschr. 33, 275; 1911; Bodnar, Fermentforschung 1, 347; 1915.

### Pankreatin.

Das Pankreatin des Handels (Pancreatinum purum absolutum) stellt eine Mischung von Enzymen dar, die nach bestimmten Verfahren aus tierischem Pankreas oder Pankreassaft gewonnen wird. Der Hauptsache nach enthält es Trypsin, Diastase und Lipase, kann aber auch noch geringe Mengen von Erepsin und Lactase enthalten. Außer dem Pancreatinum absolutum findet man im Handel auch andere Präparate, die aber zumeist nur schwächer wirkende oder mit indifferenten Stoffen versetzte, dem absoluten Pankreatin entsprechende Fermentgemische sind. Als indifferente Stoffe kommen Stärke, Milchzucker und Natriumbicarbonat in Frage. (Vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 39.)

Das käufliche Pankreatin ist ein gelbliches bis gelblichgraues Pulver, das sich meistens in Wasser nicht vollkommen klar löst und einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch aufweist. Die Prüfung führt man in folgender Weise aus:

**Prüfung auf Fettgehalt.** 2 g Pankreatin übergießt man in einem Glaskölbchen von 50 ccm Rauminhalt mit 20 ccm Äther und läßt die Mischung unter öfterem Umschwenken 4 bis 5 Stunden lang stehen. Man gießt den Äther alsdann durch ein kleines Filter und behandelt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise mit 10 ccm Äther. Die vereinigten Filtrate werden in einem gewogenen Becherglase verdunstet und der Rückstand bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der auf diese Art gefundene Rückstand darf nicht mehr als 0,06 g betragen. Demnach darf der Fettgehalt des Pankreatins nicht mehr als 3% betragen.

**Prüfung der eiweißlösenden Kraft.** Zu einer bei 40° hergestellten Lösung von 0,28 g Pankreatin und 1,5 g Natriumbicarbonat in 100 ccm

Wasser gibt man 400 ccm auf 40° erwärmte Kuhmilch und läßt diese Mischung unter zeitweiligem Umschwenken eine halbe Stunde bei genannter Temperatur stehen. Nach Ablauf dieser Zeit muß das Milcheiweiß vollkommen peptonisiert sein, d. h. es darf auf Zusatz von Säure keine Gerinnungserscheinung mehr auftreten. Zu diesem Zwecke versetzt man 3 ccm der Verdauungslösung mit 9 ccm Wasser und gibt Essigsäure zu.

An Stelle von Milch kann man selbstverständlich auch ein anderes Eiweißpräparat zur Bestimmung der tryptischen Kraft des Pankreatins verwenden, namentlich wenn man auf genauere Resultate Wert legt. Man kann sich dann der unter Trypsin (weiter unten) beschriebenen Methoden bedienen oder folgenden bewährten Weg einschlagen: Man stellt sich eine Caseinlösung her, deren Caseingehalt gewichtsanalytisch genau festgestellt wird. Zu diesem Zwecke löst man 100 g Casein (nach Hammarsten) in einer Mischung von 80 ccm n-Natronlauge und Wasser zu 2 l, evtl. unter Erwärmen, oder man löst 100 g Caseinatrium (Nutrose) und 10 ccm n-Natronlauge mit Wasser unter Erwärmen zu 2 l. Zur Ausschaltung etwa vorhandener proteolytischer Enzymwirkungen erhitzt man die Caseinlösung rasch auf 85 bis 90° und läßt sie dann erkalten. Zu jeder Pankreasbestimmung verwendet man von dieser Lösung 100 ccm. Wenn man ihren Eiweißgehalt auch bereits durch Vorversuche genau festgestellt hat, so tut man doch gut, jedesmal neben der Pankreasbestimmung einen blinden Versuch mit ihr vorzunehmen. Man erwärmt deshalb in zwei Bechergläsern je 100 ccm Caseinlösung auf 38 bis 40° und gibt in das eine Glas 0,1 g fein zerriebenes, mit 5 bis 10 ccm Wasser angeriebenes Pankreatin. In beiden Gläsern wird das Volumen mit auf 40° erwärmtem Wasser auf 250 ccm ergänzt und dann beide Gläser eine halbe Stunde lang bei 40° digeriert, wobei häufig umgerührt wird. Jetzt gießt man den Inhalt der beiden Gläser in zwei bereitstehende Bechergläser, in denen sich je 150 ccm 10 proz. Natriumsulfatlösung befinden, und gibt dann in jedes Glas unter Umrühren in dünnem Strahl 3 bis 4 ccm verdünnte Schwefelsäure ( $H_2SO_4 + 3 aq.$ , also eine Verdünnung 1 : 4). Die in beiden Gläsern entstandenen Caseinniederschläge werden auf gewogenen Papierfiltern gesammelt und mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion (Trübung des Filtrates durch Bariumchloridlösung) ausgewaschen. Alsdann trocknet man sie auf den Filtern zunächst bei gewöhnlicher Temperatur an einem luftigen Platze, auf einem porösen Tonteller und dann bei 50 bis 60°, bis die Caseinniederschläge glasig und gelb, ohne milchweise Partien, erscheinen. Die Gewichts Differenz der beiden Niederschläge ergibt die Menge Casein, welche unter den vorgeschriebenen Bedingungen von 0,1 g Pankreatin verdaut worden ist. Wird bei dem Versuch über 80% Verdauung gefunden, so wiederholt man den Versuch besser noch einmal mit 0,05 g Pankreatin, weil bei etwa 50% der Verdauung die Übereinstimmung zwischen dem Pankreatin- und dem blinden Versuch zuverlässiger ausfällt. (Vgl. Thomas und Weber, Zentralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten 2, 365; 1901.)

**Prüfung der stärkelösenden und verzuckernden Kraft.** Man stellt sich zunächst mit ausgewaschener Stärke einen geeigneten Stärkekleister her, indem man 10 g Kartoffelstärke mit 100 ccm Wasser schüttelt, die Stärke auf einem Filter sammelt, nochmals mit 100 ccm Wasser auswäscht und dann bei 50° im Luftbade trocknet. Von der lufttrockenen Stärke bestimmt man alsdann den Wassergehalt durch Trocknen von 0,5 g bei allmählich auf 120° gesteigerter Temperatur und nachfolgender Behandlung bei 120° während weiterer 4 Stunden. Von der lufttrockenen Stärke nimmt man dann eine Menge, die 7,5 g der scharf getrockneten Stärke entspricht, vermischt sie zunächst mit 10 ccm kaltem und dann mit 190 ccm siedendem Wasser und erhitzt den Kleister noch 5 Minuten lang vorsichtig zum Sieden. Die durch Verdunsten verlorene Menge Wasser wird ersetzt und die Mischung auf 40° abgekühlt. Hierauf gibt man eine auf 40° erwärmte Lösung von 0,3 g Pankreatin in 10 ccm Wasser zu. Nach gutem Durchmischen hält man das Ganze noch 5 Minuten auf 40°. Die Mischung muß jetzt dünnflüssig und fast klar geworden sein. Gibt man 0,1 ccm davon in eine Mischung von 0,2 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und 60 ccm Wasser, so darf sich diese weder blau noch violett, noch rot färben. Wenn erforderlich oder wünschenswert, so kann man die diastatische Kraft des Pankreatins mit den oben unter den Diastaseprüfungsmethoden angegebenen Bestimmungsarten genauer feststellen als mit der hier angegebenen vereinfachten Methode des amerikanischen Arzneibuches.

### Papayotin.

Das Papayotin (Papain) ist ein aus dem Milchsaft von *Carica Papaya* L. gewonnenes tryptisches Enzym, dessen Prüfung in folgender Weise vorgenommen werden kann:

Das Papayotin des Handels stellt ein weißes bis grauweißes Pulver dar, das in Wasser nicht vollkommen löslich ist. (Vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 32.)

Zur Bestimmung des Präparates zerreibt man 1 g in einer Reibschale zu einem feinen Pulver, reibt dieses mit Wasser an und spült es in einem 1 l-Meßkolben, den man alsdann mit Wasser bis zur Marke anfüllt. Die so erhaltene Fermentlösung wird vor Entnahme gut umgeschüttelt und unfiltriert verwendet. Außerdem bereitet man geronnenes Eiweiß, indem man ein Hühnerei 10 Minuten lang in siedendes Wasser legt, erkalten läßt und das Eiweiß von Schale, Haut und Dotter sorgfältig befreit. Man schlägt es dann durch ein Sieb von annähernd 0,75 mm Maschenweite und bringt 10 g davon in ein geräumiges Glas von 200 bis 300 ccm Rauminhalt. Nach Zugabe von 50 ccm der obengenannten Enzymlösung erwärmt man auf dem Dampfbade auf 45 bis 50° und läßt das Ganze 5 Stunden lang bei dieser Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen. Nach Verlauf dieser Zeit soll sich das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen gelöst haben. Die entstandene Lösung ist zwar milchig getrübt, läßt aber keine unveränderten Eiweißteilchen mehr erkennen. Dieser Prüfung entsprechend muß das Papayotin eine Stärke 1 : 200 aufweisen, d. h. 1 Teil des Enzyms muß

200 Teile geronnenes Eiweiß in Lösung bringen. Man kann den beschriebenen Versuch auch in alkalischer Lösung vornehmen, namentlich, wenn man befürchtet, daß das vorliegende Papayotin mit Pepsin oder Labferment verfälscht ist. Diese beiden Enzyme wirken bei alkalischer Reaktion der Versuchsflüssigkeit nicht. Zu diesem Zwecke setzt man dem Verdauungsversuch 0,2% Natriumcarbonat zu.

Zur Prüfung des Papayotins kann man sich auch der von Heyl, Caryl und Staley vorgeschlagenen Methode bedienen. Man entnimmt einigen Hühnereiern das Eiweiß, schlägt es leicht und löst es dann in dem doppelten Volumen 1proz. Kochsalzlösung. Diese Lösung stellt man durch Versuche so ein, daß in 15 ccm 0,4 g koagulierbares Eiweiß enthalten ist, indem man die folgende Versuchsmethode einhält. Man löst 1 g des zu prüfenden Papayotins in einem 100 ccm-Meßkölbchen in 100 ccm 1proz. Kochsalzlösung. 1 ccm davon und 9 ccm 1proz. Kochsalzlösung gibt man dann in ein Kölbchen, in dem sich 15 ccm der genannten Eiweißlösung befinden, bringt die Mischung in einen Thermostaten und läßt sie dort genau 15 Minuten lang bei 80° stehen. Hierauf fügt man 1 ccm  $\frac{n}{2}$ -Essigsäure zu und bringt das Kölbchen mit der Mischung genau 10 Minuten lang in ein siedendes Wasserbad. Das unveränderte Eiweiß gerinnt hierbei, wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser chloridfrei und dann noch mit 10 ccm Alkohol und 10 ccm Äther gewaschen und bei 100 bis 105° getrocknet. Aus der Differenz der Resultate des Versuches und des blinden Versuches erfährt man die gelöste bzw. verdaute Menge Eiweiß (Amer. Journ. of Pharm. 86, 542; 1914).

Empfehlenswert ist auch die Methode von Thomas und Weber, die oben bei den Prüfungsvorschriften des Pankreatins beschrieben wurde. Zu ihrer Ausführung ist nur eine Caseinlösung erforderlich, welche mehr Alkali enthält, um die labende Wirkung des Papayotins aufzuheben oder doch zu beschränken. Man verwendet deshalb eine Lösung von 100 g Casein (nach Hammarsten) in 160 ccm n-Natronlauge und Wasser zu 2 l. Im übrigen verfährt man wie unter Pankreatin beschrieben.

Wenn ein Papayotin genügende proteolytische Eigenschaften besitzt, ist es wohl in den meisten Fällen belanglos, ob es mit indifferenten Stoffen, wie Stärke oder Milchzucker, versetzt ist, außerdem könnte man in der üblichen Weise auf diese Stoffe prüfen. Eine weitere Reinheitsprüfung ist für gewöhnlich kaum erforderlich. Legt man besonderen Wert auf die Reinheit des Enzymes, d. h. auf Abwesenheit von fremden Enzymen, so kann man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß aus dem Milchsafte der Carica Papaya leicht Labferment in das Papayotin mit übergehen kann, folgende Prüfung vornehmen: Man löst 0,2 g Papayotin in 4 ccm Wasser und gibt 1 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,153) zu. Nach einstündigem Stehenlassen filtriert man die Mischung und versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Tanninlösung (1 + 19). Die Mischung darf sich nicht bis zur Undurchsichtigkeit trüben, sonst sind dem Papayotin Stoffe zugesetzt, welche weder im Saft der Carica Papaya, noch in dem daraus gewonnenen Papayotin enthalten sein dürfen (Pharmaz. Ztg. 1894, 325).

### Pepsin.

Pepsin, das proteolytische Ferment des Schweine-, Schafs- und Kälbermagens, kommt in verschiedenen Stärken in den Handel. So verlangt z. B. das schweizerische Arzneibuch (IV. Ausgabe) ein Präparat, das in 1 bis 2 Stunden 40 Teile koaguliertes Hühnereiweiß löst, während das Pepsin des Deutschen Arzneibuches (V. Ausgabe) in 3 Stunden 100 Teile, das des britischen Arzneibuches (1914) in 6 Stunden 2500 Teile und das des amerikanischen Arzneibuches (IX. Ausgabe) in 3 Stunden 3000 Teile koaguliertes Hühnereiweiß verdauen soll. Das beste Handelspräparat löst in 3 bis 6 Stunden 4000 Teile koaguliertes Eiweiß. Die schwächeren Handelspräparate sind zumeist aus stärkeren durch Zusatz indifferenten Stoffe, wie Saccharose, Milchzucker, Stärke u. dgl., hergestellt. Die mit wasserlöslichen Zusätzen versehenen Präparate sind wasserlöslich. Die üblichen Formen des Handels sind weiße bis gelblichweiße Pulver oder bräunliche Lamellen. Der Geschmack ist je nach dem Zusatz mehr oder weniger süß, später etwas bitter.

Nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches wird Pepsin in folgender Weise geprüft: Von einem Hühnerei, das 10 Minuten lang in kochendem Wasser gelegen hat, wird nach dem Erkalten das Eiweiß durch ein Sieb von der Maschenweite 0,75 mm gerieben. 10 g dieses zerkleinerten Eiweißes werden in 100 ccm Wasser von 50° und 0,5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,126 = 25% HCl) gleichmäßig zerteilt; der Mischung wird 0,1 g Pepsin hinzugefügt. Läßt man diese Mischung unter wiederholtem Umschütteln 3 Stunden lang bei 45° stehen, so muß das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen gelöst sein. Es sei hierzu bemerkt, daß die Lösung des Eiweißes durch die Häufigkeit des Umschüttelns etwas beeinflusst werden kann. Bis zu einem gewissen Grade spielt also das mechanische Moment bei solchen Präparaten eine Rolle, welche die Anforderungen des Arzneibuches knapp erfüllen. Das Britische Arzneibuch hat das mechanische Moment der Untersuchung deshalb genauer normiert. Seine Vorschrift lautet:

In einem kleinen Porzellanmörser verreibt man 0,25 g des zu prüfenden Pepsins mit 1 g Natriumchlorid und löst diese Mischung unter Anreiben in angesäuertem Wasser (6,5 ccm Salzsäure, 31,79% HCl, in 1 l Wasser) zu 1 l. Die erhaltene Lösung läßt man 6 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen und schüttelt sie vor Gebrauch nochmals um. Außerdem kocht man ein Hühnerei 15 Minuten lang, bringt es zum Abkühlen in kaltes Wasser, entnimmt ihm das Eiweiß und schlägt es durch ein Sieb von der Maschenweite 0,83 mm. 12,5 g davon gibt man in einen kleinen Porzellanmörser, zerreibt mit 50 ccm angesäuertem Wasser und spült es dann mit weiteren 50 ccm angesäuertem Wasser in eine Glasflasche von 250 ccm Rauminhalt, in der sich 20 ccm der beschriebenen Pepsinlösung befinden. Man stellt die Flasche dann in ein Wasserbad von 40 bis 41° derart, daß das Niveau der Pepsinmischung etwas unter dem Niveau des Wasserbades steht und beläßt es dort 6 Stunden lang, indem man alle 15 Minuten umschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit muß sich das Eiweiß gelöst haben, wobei eine schwach opalisierende Lösung entstanden ist.

Noch schärfer gefaßt ist die Prüfungsvorschrift des Amerikanischen Arzneibuches. Es verlangt, daß 1 Teil Pepsin 3000 Teile geronnenes Eiweiß löst. Zur Ausführung des Versuches bereitet man eine Pepsinlösung in salzsäurehaltigem Wasser. Man mischt 2,5 ccm n-Salzsäure mit 275 ccm Wasser und löst in 150 ccm davon 0,1 g des zu prüfenden Pepsins. Außerdem kocht man ein Hühnerei (das nicht weniger als 5 Tage und nicht mehr als 12 Tage alt sein soll) 15 Minuten lang und reibt das hierbei gewonnene koagulierte Eiweiß durch ein Sieb von der Maschenweite 0,38 mm. Von diesem zerkleinerten Eiweiß gibt man in eine weithalsige Flasche von 100 ccm Rauminhalt genau 10 g und fügt allmählich in kleinen Mengen 20 ccm der oben genannten Salzsäuremischung zu, indem man das Eiweiß mittels eines an einem Ende mit einer Gummikappe versehenen Glasstabes in der saueren Lösung gut verteilt. Man spült den Glasstab mit weiteren 15 ccm der Säurelösung in das Glas ab, erwärmt die Mischung im Wasserbade auf 52° und gibt genau 5 ccm der oben genannten Pepsinlösung zu. Die Flasche wird gut verkorkt und der Inhalt durch dreimaliges Umwenden der Flasche gemischt. Die Mischung bleibt dann 1½ Stunden bei 52° im Wasserbade stehen und wird alle 10 Minuten in der Weise bewegt, daß man die Flasche einmal umdreht. Nach Verlauf der genannten Zeit gießt man den Inhalt in ein konisches Meßgefäß, dessen Bodendurchmesser nicht größer ist als 1 qcm, und spült dreimal mit 15 ccm Wasser nach. Die Mischung wird umgerührt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Der jetzt gebildete Bodensatz von unverdaulichem Eiweiß darf nicht mehr als 1 ccm betragen. Unter gleichen Bedingungen können auch schwächere oder stärkere Pepsinsorten bestimmt werden, indem man evtl. durch wiederholte Versuche feststellt, wieviel Kubikzentimeter Pepsinlösung zur Verdauung von 10 g koaguliertem Eiweiß erforderlich sind. Es ist dann: 
$$\frac{15\ 000}{\text{ccm Pepsinlösung}} = M \quad (M = \text{Menge Eiweiß, die von 1 g Pepsin gelöst wird}).$$

Im Handel bezeichnet man die nach obigen Methoden geprüften Pepsine auch kurzweg „1 : 100“, „1 : 2500“, „1 : 3000“; man muß aber dabei berücksichtigen, daß sich die Bedingungen der verschiedenen Methoden nicht decken, daß demnach auch diese Bezeichnungen der Wirkungsstärke gegenseitig nicht im Verhältnis der durch die Zahlen ausgedrückten Werte stehen. Das Pepsin 1 : 3000, nach der Methode des Amerikanischen Arzneibuches geprüft, ist also nicht etwa 30 mal stärkerwirkend als das Pepsin 1 : 100 des Deutschen Arzneibuches. Ferner normieren die Arzneibücher nur die Mindeststärke des Enzyms, für sie ist daher jedes höherwertige Pepsin entsprechend. Wenn es sich aber darum handelt, den wirklichen enzymatischen Wert eines Pepsins (bei bestimmter Einwirkungsdauer) festzustellen, so muß man sich einer anderen Methode bedienen. Eine sehr empfehlenswerte ist die von Thomas und Weber (Zentralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten 2, 368; 1901). Sie wird in folgender Weise ausgeführt:

100 g Casein (nach Hammarsten) erweicht man zunächst in 1 l Wasser, gibt dann 80 ccm n-Natronlauge zu, füllt die Mischung mit

Wasser zu 2 l auf und erwärmt sie bis zur Lösung des Caseins. Zur Ausschaltung etwa vorhandener Enzyme und ihrer Wirkung erhitzt man die Lösung rasch auf 85 bis 90° und läßt sie dann erkalten. Da Pepsin nur in saurer Lösung verdaut, muß die so erhaltene Lösung des Caseinnatriums in eine saure Caseinlösung umgewandelt werden, ohne daß hierbei eine Ausfällung von Casein vor sich geht. Zu diesem Zwecke gibt man in eine Glasflasche oder ein geeignetes Becherglas 11 ccm n-Salzsäure und Wasser bis 150 ccm und läßt unter Umschwenken 100 ccm der alkalischen Caseinlösung aus einer Pipette zufließen. Eine Ausscheidung darf hierbei nicht stattfinden. Man erwärmt die erhaltene Lösung auf 40° und gibt 0,1 g des zu prüfenden Pepsins, in 10 ccm 0,1 proz. Salzsäure gelöst, zu. (Man benützt am besten eine Lösung von 1 g Pepsin in 100 ccm 0,1 proz. Salzsäure und nimmt davon für den Versuch 10 ccm; die 0,1 proz. Salzsäure stellt man her, indem man 28 ccm n-Salzsäure mit Wasser zum Liter auffüllt.) Die Mischung wird genau 60 Minuten bei 40° digeriert und alsdann sofort 150 ccm 10 proz. Natriumsulfatlösung zugegeben und gut umgerührt. Dadurch wird der fermentative Prozeß sofort unterbrochen und das nicht verdaute Casein ausgeschieden. Nach dem Abkühlen läßt man noch 2 bis 3 Stunden stehen, da sich dann das Casein besser filtrieren läßt als direkt nach der Fällung. Man sammelt es auf einem gewogenen Faltenfilter, wäscht es bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit Wasser aus und trocknet es samt dem Filter bei 50 bis 60°, bis es einheitlich gelbglashig, ohne milchweiße Teile, erscheint. In gleicher Weise behandelt man den aus 100 ccm Caseinlösung ohne Zusatz von Pepsin, also durch einen blinden Versuch gewonnenen Caseinniederschlag und erfährt so die Differenz zwischen Pepsin- und blindem Versuch. Diese Differenz ergibt die Menge Casein, welche 0,1 g des geprüften Pepsins unter den angegebenen Bedingungen zu verdauen vermag. Ist durch die verwendete Menge von 0,1 g Pepsin alles Casein (5 g) verdaut worden, so daß durch Natriumsulfat überhaupt keine Caseinfällung mehr bewirkt werden kann, so ist der Versuch zu wiederholen und zwar mit 0,01 g Pepsin (1 ccm der genannten Lösung + 9 ccm 0,1 proz. Salzsäure, wenn man es nicht vorzieht, eine Pepsinlösung 1 : 1000 in einer Menge von 10 ccm zu nehmen). Ist die Wirkungsstärke schon annähernd bekannt, so wird man sich im voraus über die zu wählende Pepsinmenge im Klaren sein. Will man aus irgendwelchen Gründen die Methode in engeren Grenzen modifizieren, so kann man statt 100 ccm Caseinlösung auch 150 bis 200 ccm für 1 ccm Pepsinlösung in Anwendung bringen, selbstverständlich unter entsprechender Änderung der anderen in Frage kommenden Faktoren.

Nach Frey kann man an Stelle von Caseinlösung eine Lösung von Trockeneiweiß (Albuminum siccum) verwenden. Man stellt sich eine 2 proz. wässrige Lösung her und gibt davon in 5 Erlenmeyerkölbchen je 100 ccm und 10 ccm n-Salzsäure. Zwei Kölbchen verwendet man für blinde Versuche, indem man sie  $\frac{1}{4}$  Stunde in siedendes Wasser stellt, das Koagulum auf einem gewogenen Filter sammelt, auswäscht und bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Das Mittel der beiden Bestim-

mungen ergibt die Menge des in 100 ccm Eiweißlösung enthaltenen Albumins. Die anderen drei Kölbchen dienen für die Verdauungsversuche. Sie werden auf 55° erwärmt und mit fallenden Mengen (0,1 bis 0,025 bis 0,00625 g) Pepsin in 0,3proz. Lösung versetzt. Nach dem Mischen bleiben die Kölbchen 2 Stunden bei 55° stehen. Man gibt dann 10 ccm gesättigte Kochsalzlösung zu und stellt die Kölbchen  $\frac{1}{2}$  Stunde ins siedende Wasserbad. Die erhaltenen Coagula werden chloridfrei gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichts-differenz des Albumins beim blinden Versuch und beim Verdauungsversuch ergibt die eiweißlösende Kraft des untersuchten Pepsins. Im allgemeinen eignen sich für die Prüfung des officinellen Pepsins (des Deutschen Arzneibuches) 1- bis 1,5proz. Eiweißlösungen und Einwagen von 0,1 g Pepsin (Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins 67, 593, 611, 623, 645, 659; 1913; Chem.-Ztg. 1913, 1198; Zeitschr. f. analyt. Chemie 1917, 364).

Es ist noch eine Reihe von Pepsinbestimmungsmethoden in Vorschlag gebracht worden; sie eignen sich aber zumeist nur für klinische Zwecke, weshalb sie hier nur erwähnt, aber nicht besprochen werden sollen: Die Eiweißröhrenmethode von Mett (Virchows Archiv 1894, 68; Biochem. Zeitschr. 46, 257; 1917), die Carminfibrinmethode von Grützner (Arch. f. d. ges. Physiol. 8, 452; 1874; Habilitationsschrift, Breslau 1875 [Verlag von Cohn & Weigert]), die Fibrinmethode von Brücke (Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. Wien 37, 131), die Edestinmethode von Fuld-Levisohn (Biochem. Zeitschr. 6, 473; 1907), die Ricinmethode von Jacoby (Biochem. Zeitschr. 1, 71; 1906), die Eiweißscheibenmethode von Kohlenberger (Münch. med. Wochenschrift 1911, 2012), die Pikrinsäuremethode von Hammerschlag (Wiener klin. Wochenschr. 1907, 1509), die Aufhellungsmethode nach Michaelis (Deutsche med. Wochenschr. 1918, 688), die acidimetrische Titrationmethode nach Volhard (Münch. med. Wochenschrift 1903, 2129 und Beiträge z. chem. Physiol. 7, 120; 1906), die Caseinmethode nach Groß (Berl. klin. Wochenschr. 1908, 643 und Deutsche med. Wochenschr. 1919, 823).

Die Große Methode kann in der Modifikation von Bachstetz (Pharmaz. Zentralhalle 1920, 479) zur Bestimmung der Handelspepsine verwendet werden. Zu diesem Zwecke löst man 1 g Casein (nach Hammarsten) in einem Litermeßkolben auf dem Wasserbade in 16 ccm einer 25proz. Salzsäure, wobei keine violette, sondern höchstens eine schwach rote Färbung der Lösung auftreten darf, und ergänzt mit Wasser zum Liter. Die fertige Lösung muß auf Zusatz von Natriumacetatlösung (2 : 10) getrübt werden (Abscheidung von Casein). Von dem zu prüfenden Pepsin stellt man sich eine 2proz. wässrige Lösung her. Alsdann werden 6 Reagensgläser mit absteigenden Mengen der Pepsinlösung beschickt. Zunächst werden die Reagensgläser mit destilliertem Wasser versetzt; in Nr. 1 kommt kein Wasser, in Nr. 2 bis 6 je 1 ccm. Dann gibt man zu Nr. 1 von der Pepsinlösung 1 ccm, zu Nr. 2 ebenfalls 1 ccm, zu Nr. 3 wird 1 ccm der Mischung aus Nr. 2 und zu Nr. 4 1 ccm der Mischung aus Nr. 3 gegeben und so weiter bis

zu Nr. 6. Daraus ergibt sich für die 6 Gläser folgende Pepsinmenge: in Nr. 1 = 0,02 g; in Nr. 2 = 0,01 g; in Nr. 3 = 0,005 g; in Nr. 4 = 0,0025 g; in Nr. 5 = 0,00125 g und in Nr. 6 = 0,00062 g Pepsin. Zu jedem Gläschen gibt man jetzt 10 ccm der auf 39 bis 40° erwärmten Caseinlösung und bringt die 6 Gläser auf 15 Minuten in ein Wasserbad von 38 bis 40°. Nach dieser Zeit gibt man in jedes Gläschen 20 Tropfen Natriumacetatlösung und stellt fest, bei welcher Pepsinmenge gerade keine Trübung mehr stattfindet. Beim officinellen Pepsin (1 : 100) trifft das auf Nr. 4 mit 0,0025 g Pepsin zu. Für diesen Fall berechnet man die Pepsineinheit nach  $\frac{1}{0,0025} = 400$ , d. h. das officinelle Pepsin

des Arzneibuches besitzt 400 Einheiten. Ein Pepsin, welches das Casein in Reagensglas 5 noch verdauen würde, entspräche 800 Einheiten, ein solches, das das Casein in Nr. 3 verdauen würde, 200 Einheiten.

Die Vornahme der Verdauungsprobe dürfte zumeist genügende Auskunft über die Güte eines Handelspepsins geben. Wenn es sich gelegentlich um den Nachweis von nicht üblichen Zusätzen handeln sollte, wird das dem Chemiker wohl kaum schwer fallen. Immerhin hat sich schon der Wunsch nach einer qualitativen Prüfung des Pepsins geregt, weshalb auf eine Mitteilung von Funck und Möller hingewiesen werden soll (Pharm. Zentralh. 1919, 517). Es wurde dort der Vorschlag gemacht, die Acidität und den Chlornatriumgehalt des Pepsins zu bestimmen, die Löslichkeit in 0,2 proz. Salzsäure zu prüfen, wobei Kohlensäureentwicklung und Undurchsichtigkeit der Lösung zu berücksichtigen wären, und den Aschegehalt festzustellen oder eine Löslichkeitsprobe in 40 proz. Alkohol vorzunehmen, in welchem Salze, wie Chloride, Sulfate, Phosphate und Carbonate der Alkalien und Erdalkalien usw. unlöslich sind. Interessenten seien auf die Veröffentlichung genannter Autoren verwiesen.

### Trypsin.

Trypsin ist ein aus tierischem Pankreas gewonnenes proteolytisches Enzym, das in Form eines gelblichen bis gelbgrauen Pulvers in den Handel kommt. In Wasser ist es trübe löslich. Seine eiweißlösende Kraft prüft man mittels verschiedener Proteinstoffe, wie Hühnereiweiß, Fibrin, Gelatine, Seidenpepton, Casein, Edestin, Ricin, Milch, Hämoglobin usw. Im folgenden sollen nur die für die Prüfung des Handelspepsins brauchbarsten Methoden angeführt werden. (Vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 39.)

Nach Kremel bestimmt man die Menge von Pepton, welche Trypsin in einer angegebenen Zeit aus Eiweiß zu bilden vermag. Zu diesem Zwecke löst man 1 g bei 40° getrocknetes, wasserlösliches Eialbumin in einem 100 ccm-Meßkölbchen in 50 ccm Wasser und gibt 0,1 g des zu prüfenden Trypsins zu. Die Mischung wird 3 Stunden lang bei 38° digeriert, 0,3 g Kochsalz und 1 Tropfen verdünnte Essigsäure zugesetzt und bei 90° im Dampftopf erhitzt. Das unveränderte Hühnereiweiß koaguliert hierbei. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit Wasser auf 100 ccm ergänzt. 50 ccm der filtrierten Lösung werden zur Trockene

eingedampft, in Wasser gelöst und durch ein kleines angefeuchtetes Filter filtriert. Das Filter wird mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat sammelt man in einer tarierten Platinschale, verdampft es zur Trockne, bringt den Rückstand bei 100° zur Gewichtskonstanz und wiegt ihn. Er wird alsdann verascht und die erhaltene Asche von dem gefundenen Trockenrückstand abgezogen. Dieser Trockenrückstand ergibt dann nach dem Verdoppeln die Menge Pepton, welche 0,1 g des untersuchten Trypsins aus Eiweiß zu bilden vermag (Kremel, Pharmaz. Post 1885, Nr. 27 bis 30; Martz, Journ. de pharm. et de chim. 7, 539; 1898).

Die Trypsinbestimmungsmethode nach Groß und Kozłowski beruht auf der Fällbarkeit des Caseins aus alkalischer Lösung durch Säuren und der Unfällbarkeit seiner Verdauungsprodukte. Man löst 1 g Casein (nach Hammarsten) in 1 l 0,1proz. Natriumcarbonatlösung und gibt hiervon in eine Reihe von Reagensgläsern je 10 ccm. Hierauf erwärmt man die Gläser in geeigneter Weise in einem Wasserbade auf 40°, gibt steigende Mengen der zu prüfenden Trypsinlösung zu und läßt die Mischungen 15 Minuten lang bei 30 bis 40° stehen. Gibt man jetzt zu jedem Glase 1 Tropfen 1proz. Essigsäure, so sieht man, in welchem Glase gerade keine Trübung mehr entsteht. In diesem ist die Verdauung bei geringstem Trypsinzusatz gerade noch vollständig. Für die Berechnung des Resultates nimmt man als Einheit der verdauenden Kraft des Trypsins diejenige an, welche unter den genannten Bedingungen 0,01 g Casein (d. i. die in 10 ccm der genannten Caseinlösung enthaltene Menge) zu verdauen vermag. Nennt man die verdauende Kraft  $K$ , die Menge der Caseinlösung  $c$ , die Dauer des Versuches  $t$  und die zur völligen Verdauung erforderliche Trypsin-

menge  $f$ , so ist  $K = \frac{c}{t \cdot f}$ . (Groß, Dtsch. med. Wochenschr. 1909, 706;

Spencer, Journ. of Biol. Chem. 21, 165; 1915; Klieneberger, Med. Klinik 1910, 91.)

Die Methode von Mandelbaum beruht auf der Klärung von Kuhmilch, welche dadurch zustandekommt, daß das Casein der Milch verdaut wird und infolgedessen das Milchfett nicht mehr in feinverteilter emulgierterem Zustande bestehen kann. Es scheidet sich in größeren Tropfen ab und damit erfolgt eine Aufklärung der Milch. Zur Ausführung der Bestimmung gibt man in eine Reihe von 10 Uhlenhuthschen Röhrchen je 1 ccm 20fach verdünnte Kuhmilch und fügt steigende Mengen (0,1 bis 0,2 bis 0,3 bis 1 ccm) einer 1proz. Trypsinlösung zu. Man ergänzt alle Röhrchen mit physiologischer Kochsalzlösung auf gleiches Volumen. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf 56° läßt man abkühlen, gibt 1 ccm Äther zu (um das abgeschiedene Fett darin zu lösen) und schüttelt gut um. In dem Gläschen, in dem sich in der Ruhe zwei klare Schichten bilden, ist die Verdauung gerade vollkommen. Bei unvollkommener Verdauung bleibt die untere Schicht trübe. Die geringste zur Aufklärung erforderliche Trypsinmenge bezeichnet man als die „komplett“ verdauende. Die Methode kann nur als Vergleichsmethode herangezogen werden, da man ihre Ergebnisse nicht allgemein zahlenmäßig zum Ausdruck bringen kann, insofern als Milch keine

Konstante darstellt. (Mandelbaum, Münch. med. Wochenschr. 1909, 2215; Bierry-Henry, Compt. rend. de la Soc. de biol. 54, 667; 1902.)

Von diesen Untersuchungsmethoden dürfte die von Groß die zuverlässigsten und eindeutigsten Resultate ergeben, da der Versuch in alkalischer Lösung ausgeführt wird und damit die Mitwirkung etwa vorhandener oder absichtlich zugesetzter anderer proteolytischer Fermente (Pepsin, Lab) ausgeschaltet ist. Etwa vorhandenes Erepsin wird dagegen stets in neutraler und alkalischer Lösung mitbestimmt.

Es würde zu weit führen, alle Methoden, welche sich zur Bestimmung der eiweißverdauenden Kraft des Trypsins (und Pepsins) eignen, hier aufzuführen; es soll aber nicht versäumt werden, Interessenten wenigstens auf die diesbezüglichen Literaturstellen zu verweisen. Die Beschreibung der von Sørensen empfohlenen „Formoltitration“ findet sich in Biochem. Zeitschr. 7, 45, 407; 1908, die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 366; 1883, die Methode von van Slyke, welche einen besonderen Apparat erforderlich macht, in Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 43, 3170; 1910, die Gelatinemethode von Fermi in Arch. f. Hyg. 12, 240; 1891 und 55, 140; 1906; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. 16, II, 176; 1906; Chem. Zentralbl. 1891, II, 87 und 1906, I, 1512, die Kongorot-Fibrinmethode von Grützner in Arch. f. d. ges. Physiol. 8, 452; 1874, Mercks Jahresber. 19, 48; 1905, Habilitationsschrift Breslau 1875, die Titrationsmethode von Volhard und Löhlein in Beitr. z. chem. Physiol. 7, 120; 1906, Müller-Jochmanns Methode mittels erstarrtem Blutserum (Löfflerplatten) in Münch. med. Wochenschr. 1906, 1393, die Eiweißbröhrchenmethode von Mett, eine Modifikation der Pepsinbestimmungsmethode, unter den oben beschriebenen Pepsinbestimmungsmethoden.

## h) Glykoside<sup>1)</sup>.

In der folgenden Prüfungsaufstellung für Glykoside sind nur die in der Medizin gebräuchlichsten Glykoside aufgeführt. Über ihre Verwendung vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 36.

### Adonidin.

**Eigenschaften.** Das aus Adonis vernalis gewonnene Adonidin ist keine ganz reine Substanz, weshalb auch seine Zusammensetzung und Konstitution noch nicht näher erforscht ist. Das Handelspräparat ist ein gelblichbraunes bis hellbraunes, amorphes, geruchloses, bitter-schmeckendes Pulver, das sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Äther und Chloroform löst. Es ist stark hygroskopisch, zeigt keinen glatten Schmelzpunkt und zersetzt sich über 100°.

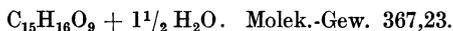
**Erkennungsproben.** Wird die wässrige Lösung (0,1 : 10) nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und 1 ccm der erhaltenen Flüssigkeit mit 10 ccm Fehlingscher Lösung

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. J. Meßner.

gekocht, so scheidet sich Kupferoxydul ab. — Die wässrige Lösung (1 : 50) wird durch Bleisubacetat- und durch Gerbsäurelösung gefällt. — Löst man 0,05 g Adonidin in 5 ccm Schwefelsäure, welche eine Spur Eisenchlorid enthält, so färbt sich die Mischung vorübergehend grün, blau und dann braun. — Dragendorff (Arch. d. Pharmazie 234, 65; 1896) gibt u. a. folgende Reaktionen an: In einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Schwefelsäure wird Adonidin mit blavioletter Färbung gelöst. Im Spektrum dieser Lösung erscheint zunächst ein Band im Orange von 600 bis 570  $\mu$ , später auch eines im Blaugrün von 510 bis 470  $\mu$ , stark verwaschen zum Violett, das selbst bis 450  $\mu$  verdunkelt erscheint. Gibt man zu der Mischung noch 1 Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht eine blaugrüne Färbung, wobei die Absorptionsspektren bis auf das im Violett verschwinden. — Selenschwefelsäure bewirkt in alkoholischer Adonidinlösung eine himmelblaue Färbung und ein scharf begrenztes Absorptionsspektrum im Orange (630 bis 608  $\mu$ ). — Mischt man die alkoholische Lösung des Adonidins mit Salzsäure (spez. Gew. 1,19), so entsteht eine rosaviolette Färbung und später ein grüner Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Adonidins (1 : 50) wird durch verdünnte Eisenschloridlösung nicht gebläut, durch Bleiacetatlösung nicht getrübt oder gefällt (fremde Glykoside). — Durch Pikrinsäure- und Jodjodkaliumlösung wird sie nicht getrübt (Alkaloide). — Löst man 0,05 g Adonidin in 10 ccm Schwefelsäure oder Salpetersäure (spez. Gewicht 1,15), so darf die Lösung nur bräunlichgelb gefärbt sein und sich im Laufe einer Viertelstunde nicht wesentlich dunkler färben. — Erwärmt man 0,1 g Adonidin mit 10 ccm Fehlingscher Lösung 5 Minuten lang im Wasserbade, so darf keine Abscheidung von Kupferoxydul erfolgen. — Durch Silbernitratlösung wird die wässrige Lösung des Adonidins nicht verändert, auch nicht beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit. — 1 g Adonidin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,005 g Rückstand hinterlassen.

### Äsculin.



**Eigenschaften.** Äsculin bildet weiße, geruchlose, schwach bitter-schmeckende Krystallnadeln, die gegen 205° schmelzen. Es löst sich in Wasser (etwa 1 : 600) und Alkohol (etwa 1 : 100), leichter beim Erwärmen. Die wässrige Lösung reagiert sauer und ist optisch linksdrehend. In Äther und Chloroform löst sich Äsculin nur wenig.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung des Äsculins (1 : 100) fluoresciert blau (bei auffallendem Lichte), eine Erscheinung, die auf Säurezusatz verschwindet und nach Alkalisierung wiederkehrt. — Löst man 0,05 g Äsculin in 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,15), so erhält man eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit rot gefärbt wird. — Versetzt man die wässrige Lösung des Äsculins mit Chlorwasser, so nimmt sie eine rötliche Färbung an. — Löst man einige Kryställchen Äsculin in 5 Tropfen Schwefelsäure und gibt vor-

sichtig Natriumhypochloritlösung oder Chlorkalklösung zu, so färbt sich die Mischung violett. — Mit Bleisubacetatlösung wird die wässrige Lösung des Äsculins weiß gefällt.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Äsculins (1 : 100) wird durch Bleiacetatlösung nicht gefällt. — Mit Schwefelsäure übergossen, darf sich Äsculin nur gelblich bis gelb, aber nicht dunkler färben (organische Stoffe). — Die wässrige Lösung des Äsculins darf durch Tannin-, Pikrinsäure- und Jodjodkaliumlösung nicht getrübt werden (Alkaloide). — Fehlingsche Lösung wird durch Äsculin beim Erwärmen reduziert unter Abscheidung von Kupferoxydul. Auch Silbernitratlösung oder ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reduziert. — Die wässrige Lösung des Äsculins (1 : 50) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Bleiverbindungen). — Trocknet man 1 g Äsculin bei 120° bis zur Gewichtskonstanz, so soll es nicht mehr als 0,1 g an Gewicht verlieren (0,0764 g Krystallwasser und Feuchtigkeit). — 1 g Äsculin soll beim Verbrennen nicht mehr als 0,003 g Rückstand hinterlassen.

#### Aloin (Barbaloin).

$C_{20}H_{18}O_9$ . Molek.-Gew. 402,14.

$C_{20}H_{18}O_9 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Molek.-Gew. 429,16.

$C_{20}H_{18}O_9 + 4 H_2O$ . Molek.-Gew. 474,20.

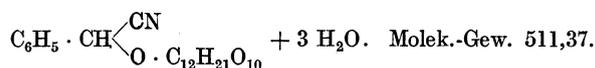
**Eigenschaften.** Das aus Barbados-Aloe gewonnene Aloin bildet in vollkommen reinem Zustande geruchlose, bitterschmeckende, gelbe Nadeln von wechselndem Krystallwassergehalt, den es bei 100° vollständig verliert (etwa 6 bis 15proz.). In wasserfreiem Zustande soll es bei etwa 147° schmelzen. Die Handelspräparate sind zumeist gelbe, krystallinische Pulver ohne scharfen Schmelzpunkt. Aloin löst sich in 130 Teilen Wasser, in 18 Teilen Alkohol (90proz.), in 50 Teilen Aceton und in Essigäther. In Äther, Chloroform und Benzol ist es sehr wenig löslich. Die wässrige Lösung reagiert neutral oder schwach sauer gegen Lackmuspapier. Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend ( $\alpha_D = +21^\circ 4'$ ), die Lösung in Essigäther linksdrehend ( $\alpha_D = -10^\circ 4'$ ). Vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 26 und Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, 1914, 809.

**Erkennungsproben.** Die bisher bekannt gewordenen Erkennungsproben des Aloins sind wenig zuverlässig und eindeutig. In Salpetersäure löst sich Aloin mit roter Färbung, die rasch in Gelb übergeht. Verdampft man die Lösung zur Trockne, so löst sich der Trockenrückstand in Alkohol mit roter Färbung, die auf Zusatz von Kaliumcyanidlösung (in Alkohol) in Violett und dann in Rosenrot übergeht (Formánek). Löst man den Verdampfungsrückstand in Wasser und gibt Tanninlösung zu, so entsteht eine Trübung bzw. ein Niederschlag (Unterschied von anderen Aloinen); die wässrige Lösung gibt auch mit Brombromkaliumlösung eine Trübung (Unterschied von Nataloin). Vgl. Dieterich, Pharmaz. Zentralhalle 1885, 548. — Die Lösung des Aloins in wässrigen Alkalien oder Ammoniak ist gelb oder rot, die gelbe Lösung färbt sich an der Luft rot. Sie zeigt eine grüne Fluo-

rescenz. — Die verdünnte alkoholische Lösung des Aloins wird durch Eisenchloridlösung braungrün gefärbt. — Die gelbe wässrige Lösung des Aloins nimmt beim Stehen an der Luft allmählich eine braune Färbung an. — Löst man 0,5 g Aloin in 25 ccm Wasser unter Erwärmen auf, filtriert und läßt erkalten, so scheiden sich beim längeren Stehen blaßgelbe Krystalle (von Aloin) ab. — Versetzt man die wässrige Lösung des Aloins (1 : 1000) mit 1 Tropfen Kupfersulfatlösung, so färbt sie sich hellgelb, fügt man nun 0,5 ccm gesättigte wässrige Natriumchloridlösung zu, so färbt sich die Mischung rot und auf Zusatz von 1 ccm Alkohol violett (Brit. Pharmacop. 1914, 36). — In Schwefelsäure löst sich Aloin mit braungelber Färbung. — Mischt man 10 ccm Aloinlösung (1 : 1000) mit 1 Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 10) und 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (2proz.), so beobachtet man bei gewöhnlicher Temperatur keine auffallenden Farbenercheinungen (außer Gelbfärbung), erhitzt man aber die Mischung zum Kochen, so färbt sie sich intensiv himbeerrot (Pharmaz. Zentralhalle 1901, 64). — Als Erkennungsprobe kann auch die umgekehrte Oxydasreaktion verwendet werden. Vgl. Rossels und Schaers Reaktion auf Blut in Mercks Reag.-Verz. 1916, 351, 364.

**Reinheitsprüfung.** Löst man 1 g Aloin in 120 ccm Wasser, sammelt den ungelösten Rückstand auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn mit 25 ccm Wasser, trocknet ihn bei 100° und wiegt ihn, so darf er nicht mehr als 0,015 g betragen. — Schüttelt man 1 g Aloin mit 10 ccm Benzin 1 Minute lang, filtriert und schüttelt das Filtrat mit einem gleichen Volumen 5proz. Ammoniakflüssigkeit, so darf sich die wässrige Schicht höchstens schwach rosarot färben (Emodin). — Beim Verbrennen darf 1 g Aloin nicht mehr als 0,005 g Rückstand hinterlassen. — Die wässrige Lösung des Aloins (1 : 100) darf weder durch Tannin noch durch Pikrinsäurelösung oder Jodjodkaliumlösung getrübt werden. — Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen mit Aloin reduziert, ebenso Silbernitratlösung. Ammoniakalische Silberlösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Aloin reduziert.

### Amygdalin.

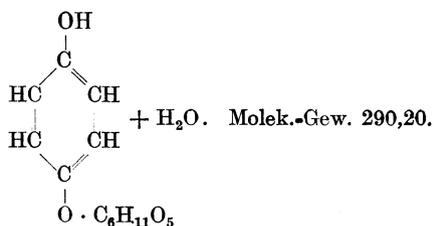


**Eigenschaften.** Amygdalin bildet durchsichtige prismatische Krystalle oder ein weißes, krystallinisches Pulver, das sich leicht in Wasser (1 : 12), schwer in Alkohol (1 : 900), leichter beim Erwärmen des Lösungsmittels löst. Die Lösungen schmecken schwach bitter, reagieren gegen Lackmuspapier neutral und sind optisch linksdrehend (nach Auld  $\alpha_D = -41^\circ 36'$ , nach Schiff  $-40^\circ 26'$ ). In Äther und Chloroform ist das Glykosid unlöslich. Einen scharfen Schmelzpunkt zeigt es nicht. Hat man es bei 110 bis 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, so beginnt es bei 160° sich zu bräunen; es schmilzt aber erst bei etwa 205° unter vollständiger Zersetzung.

**Erkennungsproben.** In Schwefelsäure löst sich Amygdalin mit blaßvioletter bis hellcarminroter Färbung. Verwendet man Kaliumdichromat enthaltende Schwefelsäure, so erhält man eine kirschrote Färbung, die in Violett und dann in Grün übergeht. — Versetzt man die wässrige Lösung des Amygdalins mit Neßlers Reagens, so bildet sich eine gelbrote bis braunrote Ausscheidung, die ihre Färbung beim Erwärmen nicht verliert oder verändert. — Erhitzt man etwas Amygdalin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf. Benzaldehydgeruch macht sich auch bemerkbar, wenn man die Lösung des Amygdalins nach Zusatz einer geringen Menge Emulsin im Wasserbade erwärmt. — Verdampft man Amygdalin mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) auf dem Wasserbade zur Trockne und gibt zu dem gelblichen Rückstand Ammoniak, so färbt er sich rosarot; mit alkoholischer Kalilauge rosaviolett (Formánek).

**Reinheitsprüfung.** Erwärmt man 0,1 g Amygdalin mit 5 ccm Fehlingscher Lösung, so darf keine Reduktion stattfinden. Auch Silbernitratlösung und ammoniakalische Silberlösung werden von Amygdalin beim Erwärmen nicht reduziert. — Die wässrige Lösung des Amygdalins (1 : 50) darf weder durch Pikrinsäure- oder Jodjodkaliumlösung, noch durch Bleiacetat- oder Bleisubacetatlösung gefällt werden. — In 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) muß sich 0,1 g Amygdalin ohne Färbung oder doch nur mit gelblicher Färbung lösen (Alkaloide). — Trocknet man 1 g Amygdalin bei 110 bis 120° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es nicht mehr als 0,106 g an Gewicht verlieren. (Über Schwefelsäure verliert Amygdalin sein Krystallwasser nur zum Teil, beim Erhitzen auf genannte Temperatur vollständig.) — Beim Verbrennen soll 1 g Amygdalin nicht mehr als 0,003 g Rückstand hinterlassen.

### Arbutin.



**Eigenschaften.** Arbutin bildet weiße, bitter schmeckende Nadeln, die in wasserfreiem Zustande (wenn frei von Methylarbutin) bei 195 bis 196° schmelzen. Die Handelspräparate schwanken in ihrem Schmelzpunkt beträchtlich, je nach ihrem Gehalt an Methylarbutin und Wasser. Es kommen Präparate vor, welche nach dem Trocknen bei 110° einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt zeigen als den angegebenen. Da das letzte Wort bezüglich des Schmelzpunktes des reinen Arbutins noch nicht gesprochen ist, wird man vorläufig von einem methylarbutin-freien Präparate nach dem Trocknen verlangen dürfen, daß es nicht unter 195° schmilzt. Ob für therapeutische Zwecke das methylarbutin-

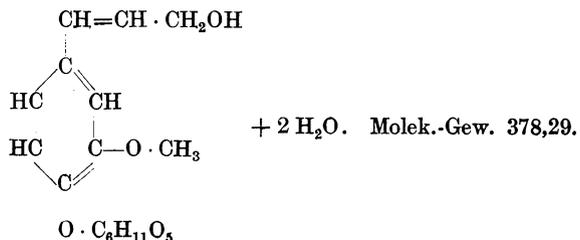
freie Arbutin vorzuziehen ist, dürfte noch fraglich sein, da ja auch dem Methylarbutin ein Teil der Wirkung der Bärentraubenblätter zugeschrieben werden könnte. Wenn also nicht ausdrücklich Wert auf ein methylarbutinfreies Präparat gelegt wird, braucht man den Schmelzpunkt nicht so genau ins Auge zu fassen. Man begnügt sich dann mit der folgenden chemischen Prüfung.

Arbutin löst sich in 8 Teilen kaltem und 1 Teil siedendem Wasser und in 16 Teilen Alkohol. In Äther ist es fast unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert neutral und ist optisch linksdrehend ( $\alpha_D = -63^\circ 45'$  für wasserfreies Arbutin).

**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung des Arbutins (1 : 50) mit 1 Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung, so färbt sich die Mischung blau. — Erhitzt man Arbutin mit verdünnter Schwefelsäure (2 + 1) und Braunstein, so tritt Chinongeruch auf. — Erhitzt man Arbutin mit Fehlingscher Lösung oder Silbernitratlösung, so bemerkt man keine Reduktionserscheinungen, kocht man das Arbutin aber zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, so bringt die so erhaltene Flüssigkeit (infolge ihres Gehaltes an Glucose und Hydrochinon) eine sofortige Reduktion von Kupfer- und Silberlösung beim Erhitzen zustande. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird durch Arbutin bei längerem Erhitzen reduziert. — In Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) löst sich Arbutin mit intensiv gelber bis dunkelorange-gelber Färbung. — Löst man 0,05 g Arbutin in 2 ccm Wasser und gibt 5 bis 6 Tropfen Phosphormolybdänsäurelösung (1 g Natriumphosphomolybdat in 10 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser) und hierauf 8 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu, so färbt sich die Mischung sofort blau.

**Reinheitsprüfung.** 0,05 g Arbutin lösen sich in 3 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auf. Erst nach einiger Zeit darf eine rötliche Färbung auftreten (organische Verunreinigungen). — Durch Tannin-, Pikrinsäure- oder Jodjodkaliumlösung darf Arbutinlösung (1 : 50) nicht getrübt werden (Alkaloide). — Trocknet man 1 g Arbutin bei  $110^\circ$ , so darf es nicht mehr als 0,062 g an Gewicht verlieren. — 1 g Arbutin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,005 g Rückstand hinterlassen. — Die wässrige Lösung des Arbutins (1 : 50) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gebräunt werden (Bleiverbindungen).

### Coniferin.



**Eigenschaften.** Coniferin bildet weiße Krystallnadeln, die bei  $185^\circ$  schmelzen. Sie lösen sich in etwa 200 Teilen kaltem Wasser, leichter

in Alkohol. In Äther sind sie fast unlöslich. Die wässrige Lösung schmeckt schwach bitter und ist optisch linksdrehend ( $\alpha_D = -66^\circ 9'$ ). An trockener Luft verwittern die Krystalle, bei  $100^\circ$  verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig.

**Erkennungsproben.** Coniferin löst sich in Schwefelsäure mit dunkelvioletter Färbung, die allmählich in Rot übergeht. — Erwärmt man eine Lösung von 0,05 g Coniferin in 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), so erhält man eine blaugefärbte Flüssigkeit. — Befeuchtet man Coniferin mit Phenol und Salzsäure, so nimmt es (rascher im direkten Sonnenlichte) eine intensiv blaue Färbung an. Dieselbe Farbenerscheinung erhält man, wenn man Coniferin mit 1 Tropfen alkoholischer Thymollösung und 2 Tropfen Salzsäure befeuchtet und dem Lichte aussetzt. Schöner und rascher gelingt die Reaktion, wenn man an Stelle der Thymollösung folgendes Reagens verwendet: Man verdünnt eine 20 proz. alkoholische Lösung von Thymol mit Wasser, bis sich Thymol auszuscheiden beginnt. Diese Mischung sättigt man mit Kaliumchlorat und filtriert. Läßt man das Reagens nach Zusatz von Salzsäure über Coniferin verdunsten, so färbt sich das Glykosid schön blau. — Von Phloroglucinsalzsäure wird Coniferin mit roter Färbung aufgenommen. — Löst man 1 g Coniferin in möglichst wenig heißem Wasser und gibt die Lösung in eine Mischung 1 g Kaliumdichromat, 1,5 g Schwefelsäure und 8 ccm Wasser, so tritt beim Erhitzen der Mischung im siedenden Wasserbade der Geruch nach Vanillin auf. — Übergießt man 1 g Coniferin mit 10 ccm Wasser, gibt 0,004 bis 0,006 g Emulsin zu, läßt die Mischung längere Zeit (6 bis 8 Tage) bei  $25$  bis  $35^\circ$  stehen, so verschwinden die nicht gelösten Coniferinkrystalle und an ihre Stelle treten weiße, krystallinische Flocken von Coniferylalkohol. Durch Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben gewinnt man den Coniferylalkohol, der nach dem Umkrystallisieren aus Äther in weißen, prismatischen Krystallen vom Schmelzp.  $73$  bis  $74^\circ$  erhalten werden kann (Ber. 7, 611; 1874).

**Reinheitsprüfung.** Fehlingsche Lösung wird durch Coniferin auch nicht beim Erhitzen unter Abscheidung von Kupferoxydul reduziert; erhitzt man aber die Coniferinlösung kurze Zeit nach Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure, so wird Fehlingsche Lösung durch die so erhaltene Flüssigkeit beim Kochen reduziert. — Die wässrige Lösung des Coniferins (0,5 : 100) wird weder durch Bleiacetat- noch durch Bleisubacetatlösung gefällt. — Wird 1 g Coniferin bei  $100^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, so darf es nicht mehr als 0,0952 g an Gewicht verlieren. — Beim Verbrennen darf 1 g Coniferin nicht mehr als 0,002 g Rückstand hinterlassen.

### Digitalin.

Die Bezeichnung „Digitalin“ führt heute noch eine ganze Reihe von Digitalinpräparaten, welche im großen und ganzen nichts anderes darstellen als ein chemisch unkontrollierbares Gemisch von Digitalisglykosiden und deren Zersetzungsprodukten, wie sie bei der in Frage kommenden Darstellungsweise unter der Wirkung chemischer Agenzien

und physikalischer Einflüsse aus den in der Digitalis präformierten Glykosiden entstehen. Eine vollständige Zusammenstellung dieser Digitalispräparate findet sich in Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 8 (Digitalisglykoside und verwandte Arzneistoffe); an dieser Stelle würde ihre Beschreibung zu weit führen. Als Digitalin im engeren Sinne kommen nur zwei Präparate in Betracht, das sog. „Digitalinum verum“ und das „Digitalinum germanicum“. Digitalinum verum ist das Digitalin katexochen, es ist sehr wahrscheinlich ein einheitlicher Körper, während das in der Therapie mehr gebrauchte Digitalinum germanicum bisher ein Gemisch von Digitalinum verum, Digitalein und Digitonin war. Zur Zeit wird es digitoninfrei geliefert, dürfte also der Hauptsache nach ein Gemisch von Digitalinum verum und Digitalein sein.

Das Digitalinum verum (Digitalin Schmiedeberg) ist ein weißes, amorphes Pulver von der Formel  $C_{35}H_{56}O_{14}$ . Es löst sich nur schwer in Wasser (etwa 1 : 1000), leichter in 50 proz. Alkohol (etwa 1 : 100). In heißem Alkohol löst es sich ziemlich reichlich. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten breiförmig. Die Ausscheidung zeigt keinerlei krystallinische Struktur. Enthält sie aber Krystalle, so weist das auf einen Gehalt von Digitonin hin. Dieselbe amorphe Ausscheidung erhält man, wenn man die alkoholische Lösung des Digitalins mit Äther versetzt. In Äther und Chloroform ist Digitalin nahezu unlöslich, löslich hingegen in einer Mischung von Äther und Chloroform. Der Geschmack des reinen Digitalins ist nur schwach bitter. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt das Digitalin nicht. Über Schwefelsäure getrocknet, beginnt es bei etwa  $210^{\circ}$  zu sintern und schmilzt dann gegen  $217^{\circ}$  unter starker Gelbfärbung.

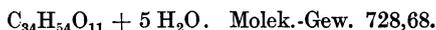
**Erkennungsproben und Reinheitsprüfung.** In Salzsäure (spez. Gew. 1,19) löst sich Digitalinum verum mit gelber Färbung, in Schwefelsäure zunächst mit gelber Färbung, die aber schnell in Blutrot übergeht. Verwendet man eisenchlorid- oder salpetersäurehaltige Schwefelsäure, so erhält man sofort eine rasch vorübergehende blaurote Färbung (ähnlich der Farbe der Digitalisblüten). Haltbarer ist die Färbung, wenn man nur englische Schwefelsäure benützt. Die gelbe Färbung des Digitalins in konz. Salzsäure geht beim Erhitzen in Violetrot über. — Löst man 0,001 g Digitalin in 5 ccm eisenoxydhaltiger Essigsäure und schichtet diese Lösung über Schwefelsäure, so entsteht ein carminroter Ring. — Eine Erkennung und Reinheitsprobe ist die Spaltung des Digitalins durch Salzsäure, die nur bei reinem Digitalin glatt verläuft: Man übergießt 1 Teil Digitalin mit 8 Teilen 50 proz. Alkohol, gibt 2 Teile Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu und erhitzt die Mischung am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade. Die Mischung klärt sich zunächst, färbt sich dann dunkel und scheidet nur wenig harzige Substanzen ab. Beim Erkalten scheidet sich aus der filtrierten Lösung Digitaligenin krystallinisch ab. Aus heißem (93 proz.) Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schmilzt es bei 210 bis  $212^{\circ}$ . In englischer Schwefelsäure löst sich das Digitaligenin mit blauroter Färbung. — Übergießt man einige Körnchen Digitalin mit etwa

2 ccm Kalilauge (10 proz.), so müssen sie wenigstens 1 Minute lang weiß bleiben (Gelbfärbung zeigt amorphe Nebenglykoside an). — Rührt man Digitalin mit Wasser zu einem dünnen Brei an, setzt unter Umschütteln auf je 100 Teile des verwendeten Wassers 22 Teile Amylalkohol hinzu und läßt im verschlossenen Kölbchen stehen, so bilden sich innerhalb 24 Stunden deutliche Krystallwäzchen, wenn Digitonin auch nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein sollte (Kilian, Arch. d. Pharmazie 230, 252; 1892). — Trocknet man 1 g Digitalin bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf es kaum an Gewicht verlieren. — Beim Verbrennen darf 1 g Digitalin nicht mehr als 0,002 g Rückstand hinterlassen.

Das Digitalinum germanicum ist ein gelblichweißes Pulver, das in Wasser und Alkohol löslich ist. In Chloroform ist es fast unlöslich.

Erkennungs- und Reinheitsproben werden in gleicher Weise ausgeführt wie bei Digitalinum verum, mit Ausnahme des Hydrolyseversuches.

### Digitoxin.



**Eigenschaften.** Digitoxin bildet farblose, glänzende Nadeln oder zu Warzen gruppierte blätterige Krystalle, die je nachdem sie aus wässerig-alkoholischer Lösung oder aus Chloroform krystallisiert sind, 5 H<sub>2</sub>O enthalten oder wasserfrei sind. Das Französische Arzneibuch und das Ergänzungsbuch des Deutschen Apothekervereins schreiben wasserfreies Digitoxin vor. Digitoxin ist in Wasser so gut wie unlöslich, unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, Benzol und Chloroform.

**Anmerkung.** Das deutsche Digitoxin (Digitoxin Kiliani) und das französische Digitoxin (Digitoxine oder Digitaline française) können als identisch betrachtet werden, dagegen ist das Digitalin Nativelle kein einheitlicher Körper, wenn er auch vielleicht der Hauptmenge nach aus Digitoxin besteht (vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 8, 12 (2. Aufl.).

**Erkennungsproben.** Übergießt man 0,05 g Digitoxin mit 2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,126), so tritt beim schwachen Erwärmen Grünfärbung ein. — In konz. Schwefelsäure löst sich Digitoxin mit grünlichbrauner bis brauner Färbung. — Löst man 0,001 g Digitoxin in 5 ccm Essigsäure, die 1 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung enthalten, und schichtet diese Lösung über Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäure an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten braun, darüber bildet sich in der Essigsäure ein blaugrünes Band, dessen Färbung allmählich in ein beständiges Indigoblau übergeht. — Löst man 0,001 g Digitoxin in eisenchloridhaltiger Essigsäure (in 100 ccm Eisessig 1 ccm einer Mischung von 7,5 ccm officineller Ferrisulfatlösung in 100 ccm Wasser) und schichtet diese Lösung auf Schwefelsäure, welche in 100 ccm 1 ccm genannter verdünnter Ferrisulfatlösung enthält, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten zunächst eine braune Zone und



geben sie ihr Krystallwasser ab, erstarren dann bei  $130^{\circ}$  und schmelzen erst wieder bei  $170^{\circ}$  unter Zerfall in Phloretin und Glykosan. Die Handelspräparate zeigen zuweilen einen höheren Schmelzpunkt als  $108^{\circ}$ , und zwar bis zu  $155^{\circ}$ , was wohl zumeist auf ein zu scharfes Trocknen des Präparates zurückgeführt werden kann. In Wasser löst sich Phlorhizin etwa im Verhältnis 1 : 500, leichter beim Erhitzen oder auf Zusatz von Alkalicarbonaten. Es löst sich auch in Alkohol und Aceton, aber fast gar nicht in Äther. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral und ist optisch linksdrehend.

**Erkennungsproben.** Löst man 0,05 g Phlorhizin in 3 ccm Schwefelsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, die sich beim Erwärmen rotgelb bis rot färbt. — Die wässrige Lösung des Phlorhizins wird durch verdünnte Eisenchloridlösung dunkelviolett bis rotviolett gefärbt; Ferrosulfat bewirkt in der Kälte keine Färbung. Heiße, konzentrierte Lösung wird durch Ferrosulfatlösung schwach bräunlich gefärbt. — Mit Molybdänschwefelsäure liefert Phlorhizin eine beständige blaue Lösung. — Mit Chlorkalklösung wird Phlorhizin rot bis rotgelb und mit Salpetersäure schwarzbraun gefärbt. — Eine Lösung von Phlorhizin in Natronlauge färbt sich beim Stehen an der Luft braun bis rotbraun. — Erhitzt man Phlorhizin auf 200 bis  $230^{\circ}$ , so geht es in eine amorphe, dunkelrote Masse (Rufin) über. Diese löst sich in Alkohol und Natronlauge, aber kaum in siedendem Wasser. — Bringt man Phlorhizin in eine Ammoniakatmosphäre, so schmilzt es zuerst, um dann zu einer farblosen Masse zu erstarren. An der Luft färbt sich diese Masse schwach gelb. Sie löst sich beim Erwärmen in Alkohol und Wasser. Die wässrige Lösung ist fast farblos und wird auf Zusatz von Essigsäure nicht verändert. (Nach Literaturangaben entsteht aus dem Phlorhizin in der Ammoniakatmosphäre eine farblose Masse, die an der Luft allmählich gelb, orange, rot und zuletzt blau wird, und einen kupferähnlichen Metallglanz erkennen läßt. Dieser Stoff, das sog. Phlorhizein-Ammoniak, soll in Wasser mit blauer Farbe löslich sein. Auf Zusatz von Essigsäure soll sich aus der blauen Lösung eine rotbraune harzige Masse, das Phlorhizein, abscheiden. Vgl. E. Schmidt, Lehrbuch der pharm. Chemie 1911, II, 1982 und Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen 1914, 804. — Löst man Phlorhizin in Formaldehyd (40 Proz.) und mit einem gleichen Raumteil Salzsäure (spez. Gew. 1,19), so bildet sich ein gallertartiger Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Schüttelt man 0,05 g Phlorhizin mit 3 ccm kalter Schwefelsäure, so darf sich die Mischung sofort nur weingelb färben (organische Verunreinigungen). — Die gesättigte wässrige Lösung darf weder durch Tannin- noch durch Pikrinsäure- oder Jodjodkaliumlösung getrübt werden (Alkaloide). — Die wässrige Lösung darf durch Bleisubacetatlösung, nicht aber durch Bleiacetatlösung getrübt werden. — Erwärmt man 0,05 g Phlorhizin mit 10 ccm Fehlingscher Lösung 2 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so darf keine Reduktion der Kupferlösung eintreten. Versetzt man die wässrige Lösung mit Silbernitratlösung oder ammoniakalischer Silberlösung, so darf weder

in der Kälte noch beim Erwärmen eine Reduktion eintreten (fremde Glykoside). — 1 g Phlorhizin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,002 g Rückstand hinterlassen.

### Salicin.

$C_{13}H_{18}O_7$ . Molek.-Gew. 286,21.

**Eigenschaften.** Salicin bildet weiße, bitterschmeckende Nadeln, Schuppen oder Blättchen, die bei  $201^\circ$  schmelzen. Es ist in Wasser (1 : 30) und Alkohol (1 : 30) löslich. In Äther und Chloroform ist es fast unlöslich, leicht löslich hingegen in Essigsäure und Natronlauge. Die wässrige Lösung reagiert neutral und ist optisch linksdrehend ( $\alpha_D = -65^\circ 8'$ ).

**Erkennungsproben.** In Schwefelsäure löst sich Salicin mit schön roter Färbung; gibt man Wasser zu, so bildet sich eine rote Ausscheidung (Rutilin). — Die wässrige Lösung des Salicins wird durch Eisenchloridlösung braun gefärbt. — Erhitzt man 0,1 g Salicin bis zur eben eintretenden dunkelbraunen Färbung, extrahiert die braune Masse mit 2 ccm Wasser und gießt die erhaltene Lösung möglichst klar ab, so erhält man eine kaum gefärbte, gegen Lackmuspapier sauer reagierende Flüssigkeit, die sich mit 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung violett färbt. — Erwärmt man 0,1 g Salicin mit einer Lösung von 0,2 g Kaliumdichromat in 2 ccm Schwefelsäure vorsichtig, so entwickelt sich Salicylaldehyd, der an seinem charakteristischen Geruch kenntlich ist. — Erhitzt man 1 Teil Salicin mit 10 Teilen Salpetersäure bis zum Auftreten brauner Dämpfe, so erhält man eine Lösung von Pikrinsäure und Oxalsäure. Letztgenannte nach dem Neutralisieren bzw. Zusatz von Natriumacetat durch Calciumchlorid leicht nachweisbar. — Andere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, 473.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung des Salicins (1 : 100) wird weder durch Bleiacetat- noch durch Bleisubacetatlösung getrübt oder gefällt. — Die wässrige Lösung (1 : 50) soll weder durch Jodjodkaliumlösung noch durch Gerbsäure- oder Pikrinsäurelösung getrübt werden. Gibt man 0,05 g Salicin in 3 ccm Salpetersäure, so darf sich diese nur weingelb, nicht aber rot oder braun färben (Alkaloide). — Die wässrige Lösung (1 : 50) darf weder durch Eisenchloridlösung blau gefärbt (Salicylsäure, Saligenin), noch durch Bariumchlorid (Sulfate) oder Silbernitratlösung (Chloride) verändert werden. — Die wässrige Lösung (1 : 50) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gebräunt werden (Bleiverbindungen). — Die wässrige Lösung des Salicins (1 : 100) reduziert Silbernitrat nicht, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak und beim Erwärmen. Fehlingsche Lösung wird beim Aufkochen mit Salicin gleichfalls nicht reduziert. — Trocknet man 1 g Salicin bei  $100^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz, so darf es kaum an Gewicht verlieren. — Beim Verbrennen darf 1 g Salicin nicht mehr als 0,003 g Rückstand hinterlassen.

### Strophantin.

Unter der Bezeichnung „Strophantin“ kommen zwei chemisch und physiologisch vollkommen verschiedene Präparate in den Handel, die beide therapeutische Verwendung finden: das amorphe Kombe-Stro-

phantin und das krystallisierte Gratus-Strophantin. Vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 8, 87 (2. Aufl.).

Das **Kombe-Strophantin** (k-Strophantin, amorphes Strophantin) ist ein gelbliches, amorphes Pulver von scheinbar krystallinischer Beschaffenheit und der Zusammensetzung  $C_{40}H_{66}O_{19} + 3 H_2O$  <sup>1)</sup>. Es löst sich in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaktion. Die Lösungen schmecken sehr bitter und sind optisch schwach rechtsdrehend. Das wasserfreie Präparat schmilzt angeblich bei 167° (Feist), allein das wasserhaltige Strophantin gibt sein Wasser nicht ohne teilweise Zersetzung ab. In Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es fast unlöslich.

**Erkennungsproben und Reinheitsprüfung.** Gibt man 0,005 g k-Strophantin in 2 ccm Schwefelsäure, so färbt sich diese grün und dann allmählich braun. (Das amorphe h-Strophantin aus *Strophantus hispidus* wird durch Schwefelsäure rot gefärbt.) — Löst man 0,005 g k-Strophantin in 1 ccm Wasser, das nur eine Spur Eisenchlorid enthält, und gibt 5 ccm Schwefelsäure zu, so erhält man einen rotbraunen Niederschlag, der sich im Verlauf von 1 bis 2 Stunden dunkelgrün färbt. — Gibt man zur wässrigen Lösung eine Spur Nitroprussidnatriumlösung und dann einige Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Mischung vorübergehend rot und dann gelb. — Erwärmt man k-Strophantin mit einer Mischung von 2 g Salzsäure (spez. Gew. 1,126) und 98 g Wasser vorsichtig auf 70 bis 75°, so tritt eine krystallinische Abscheidung von k-Strophanthidin ein (während Strophanthobiosemethylether in Lösung bleibt). Das aus Methylalkohol umkrystallisierte k-Strophanthidin schmilzt bei 169 bis 170° und löst sich in Schwefelsäure mit roter Färbung. Versetzt man die vom Strophanthidin abfiltrierte wässrige Lösung mit Fehlingscher Lösung und erwärmt, so tritt Reduktion der Kupferlösung ein. Erwärmt man hingegen die unzersetzte wässrige Lösung des Strophantins mit Fehlingscher Lösung, so tritt keine Reduktion ein. Dagegen wird Silbernitratlösung in der Wärme von k-Strophantin reduziert. — Versetzt man die wässrige Lösung des k-Strophantins mit Tanninlösung, so entsteht ein Niederschlag. — Beim Verbrennen darf 1 g k-Strophantin nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

Das **Gratus-Strophantin** (g-Strophantin, krystallisiertes Strophantin nach Thoms, *Ouabainum crystallisatum*) bildet weiße, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle von der Zusammensetzung  $C_{30}H_{46}O_{12} + 9 H_2O$ . Auch in Amylalkohol ist es löslich, schwer hingegen in Äther, Chloroform und Essigäther (bei 15° in Äther 1 : 52 000, in Chloroform 1 : 30000, in Essigäther 1 : 20 000, in Amylalkohol 1 : 30, in absolutem Alkohol 1 : 30, in Wasser 1 : 100). Seine Lösungen sind von bitterem Geschmack und optisch linksdrehend ( $\alpha_{D^{20}} = -30^{\circ} 8'$ ).

**Erkennungsproben und Reinheitsprüfung.** Trocknet man g-Strophantin bei 100 bis 105° bis zur Gewichtskonstanz, so verliert es sein

<sup>1)</sup> Nach Brauns und Clesson (Arch. d. Pharm. 252, 294; 1914) ist im Samen von *Strophantus Kombe* neben dem amorphen auch ein krystallinisches k-Strophantin von der Formel  $C_{40}H_{56}O_{15} + 3 H_2O$  enthalten. Handelspräparat ist dieses bis jetzt aber noch nicht geworden. (Vgl. auch Jahresber. d. Pharm. 1914, 206.)

Krystallwasser vollkommen. Sein Gewicht nimmt deshalb hierbei um 21,31% ab. Das wasserfreie Präparat (sehr hygroskopisch!) sintert bei 185°, wird gegen 200° weich und zersetzt sich bei etwa 215° unter Blasenbildung. — Bringt man g-Strophantin in Schwefelsäure, so tritt Rotfärbung ein, die beim Verdünnen mit Wasser in Grün übergeht unter gleichzeitiger Abscheidung grünlicher Flocken. Unterschichtet man die gesättigte wässrige Lösung des g-Strophantins mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Säure rosarot bis rot, die wässrige Lösung schmutziggrün. — Durch Tanninlösung wird die wässrige Lösung des g-Strophanthins nicht getrübt. — Silbernitratlösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch g-Strophantin nicht verändert, auch beim Erhitzen tritt keine Reduktion ein (k-Strophantin). — Fehlingsche Lösung wird durch g-Strophantin auch beim Erhitzen nicht reduziert. — Von Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) wird g-Strophantin ohne Färbung aufgenommen; beim Erhitzen entsteht eine weingelbe Färbung. — Beim Verbrennen darf 1 g g-Strophanthin nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

## i) Jodpräparate<sup>1)</sup>.

### Aristol.

#### Dijoddithymol.

$[C_6H_2(OJ)(CH_3)(C_3H_7)]_2$ . Molek.-Gew. 550,13.

Rotbraunes, voluminöses, geschmackfreies Pulver von neutraler Reaktion, unlöslich in Wasser und Glycerin. Von Alkohol, Äther und fetten Ölen wird es unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes leicht aufgenommen. Aristol enthält nach 24stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure mindestens 45% Jod (nach der Formel berechnet 46,1%).

**Erkennungsproben.** Die verdünnte alkoholische Lösung des Aristols nimmt auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser eine schmutzigviolette Färbung an, ohne Jod auszuscheiden.

Wird Aristol für sich oder mit konz. Schwefelsäure erhitzt, so zersetzt es sich unter reichlicher Entwicklung von Joddämpfen.

**Reinheitsprüfung.** 20 ccm Wasser werden mit 1 g Aristol geschüttelt und filtriert. Das Filtrat darf rotes Lackmuspapier nicht verändern, ferner darf es durch Stärkelösung nicht blau gefärbt werden und nach Zusatz von Salpetersäure und Silbernitratlösung darf nur sehr geringe Trübung eintreten.

Die verdünnte alkoholische Lösung des Aristols darf durch Eisenchloridlösung nicht verändert werden.

Nach dem Verbrennen darf Aristol nicht mehr als 3% Rückstand hinterlassen.

Bezüglich der Bestimmung des Ätherunlöslichen, des Gehaltes an Chlor und anorganischem Jod wird auf die Veröffentlichung von Gane

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr. Bei der Bearbeitung des Artikels Jodoform wurde die in der VI. Auflage von Dr. J. Meßner besorgte Bearbeitung benutzt.

und Webster (Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 1060, 1190; 1909) verwiesen, welche in 5 untersuchten Mustern von Thymoljodid 0,5 bis 5,6% Ätherunlösliches, 0,17 bis 8,01% Chlor und 0,67 bis 3,65% anorganisches Jod fanden.

**Bestimmung des Jodgehaltes.** Nach Rupp und Lehmann (Arch. d. Pharmazie **253**, 449; 1915). In einem Kjeldahlkolben von etwa 500 ccm Inhalt werden 20 ccm konz. Schwefelsäure und 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung gemischt. Die Flüssigkeit wird so lange erhitzt, bis der Kolben sich mit Schwefelsäuredämpfen anfüllt. Nach dem Erkalten fügt man 2,5 g feingepulvertes Kaliumpermanganat hinzu und läßt dann die in einem Glaseimerchen (kurz abgeschnittene Pastillenhöhle) genau abgewogene Substanz (etwa 0,25 g) in das Oxydationsgemisch hinabgleiten. Tritt jetzt beim Umschwenken keine lebhaft Gasentwicklung ein, so gibt man sofort 5 ccm Wasser hinzu, andernfalls wartet man hiermit, bis die anfängliche Reaktion annähernd beendet ist. Nach dem Wasserzusatz schüttelt man 1 bis 2 Minuten kräftig durch und läßt alsdann die Mischung 15 Minuten lang unter häufigem Umschwenken stehen. Nunmehr erhitzt man den Kolben mit eingehängtem Trichter in schräger Haltung anfangs schwach, bis die Flüssigkeit siedet, dann stark. Durch öfteres Drehen des Kolbens bewirkt man, daß die in dem Hals sich kondensierenden Dämpfe, verspritzte Substanz- und Braunsteinteilchen wieder hinabspülen. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis das Mangansuperoxyd bis auf geringe Reste zersetzt und eine tiefblau gefärbte Lösung entstanden ist. Alsdann läßt man vollständig erkalten, übergießt darauf das Reaktionsgemisch in raschem Gusse mit einer frisch bereiteten Lösung von 5 g krystallisiertem Ferrosulfat in 100 ccm Wasser und schüttelt einige Minuten lang kräftig durch, bis das Jodsilber sich käsig abgeschieden hat, und die überstehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Jetzt spült man den Kolbeninhalt in ein geräumiges Becherglas, wäscht mit 20 bis 30 ccm Wasser in kleinen Mengen nach und titriert nach dem Erkalten den Silberüberschuß mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung zurück.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,012692 (log. = 0,10353 - 2) g Jod.

### Jodipin<sup>1)</sup>.

Ein Jodadditionsprodukt des Sesamöles.

Jodipin gelangt in zwei Sorten, die sich im Jodgehalt unterscheiden, in den Handel.

1. Jodipin mit einem Jodgehalt von 10%. Hellgelbes, fettes Öl vom spez. Gewicht 1,030 bis 1,032.

2. Jodipin mit einem Jodgehalt von 25%. Gelbes, fettes Öl vom spez. Gewicht 1,228 bis 1,230.

**Nachweis des Jods.** Die Lösung von 1 ccm Jodipin in 10 ccm alkoholischer Kalilauge (1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol von ca.

<sup>1)</sup> Nach den Prüfungsvorschriften für die pharmaz. Spezialpräparate der chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt 1919.

86 Gew.-Proz.) wird in einem Porzellanschälchen ca. 5 Minuten lang gekocht, hierauf auf dem Wasserbade eingedampft und der Abdampfrückstand eingeäschert. Wird die wässrige filtrierte Lösung des Glührückstandes mit Salzsäure angesäuert und mit wenig Chlorwasser und Chloroform geschüttelt, so nimmt letzteres eine violette Farbe an.

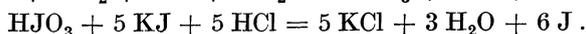
**Prüfung.** Die Lösung von 1 ccm Jodipin in 10 ccm Chloroform soll nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung durch einen Tropfen  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge gerötet werden.

Werden 10 ccm Jodipin mit 50 ccm Petroleum geschüttelt, so darf keine Trübung eintreten (Wasser).

**Bestimmung des Jodgehaltes.** Die Lösung von 1 g Jodipin in 15 ccm alkoholischer Kalilauge (3 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Alkohol von ca. 86 Gew.-Proz.) wird in einem Kölbchen 5 Minuten lang gekocht und hierauf in einem kleinen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Abdampfrückstand wird vorsichtig eingeäschert. Man löst den Glührückstand in Wasser, gießt die Lösung in ein Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt, spült das Schälchen mehrmals mit Wasser aus, füllt hierauf mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut um, läßt absetzen und filtriert. 25 ccm des Filtrates werden mit 3 ccm Salzsäure (25 proz.) und 50 ccm frisch bereitetem Chlorwasser versetzt und gekocht, bis das überschüssige Chlor ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten versetzt man die Flüssigkeit mit 2 g Kaliumjodid und titriert das freigewordene Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung mit 0,84613 (log. = 0,92 744 - 1) multipliziert, gibt den Prozentgehalt an Jod.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,012692 (log. = 0,10 353 - 2) g Jod.

Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



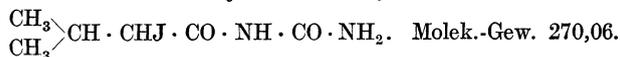
Demnach ist  $\frac{1}{6}$  der titrierten Jodmenge im Jodipin enthalten.

Bezeichnet man mit a die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, dann ist der Prozentgehalt des Jodipins an Jod =

$$\frac{a \cdot 0,012692 \cdot 4 \cdot 100}{6} \quad (\text{Einwage: 1 g}).$$

### Jodival<sup>1)</sup>.

#### $\alpha$ -Monojodisovalerianylharnstoff.



Kleine, weiße Nadelchen von schwach bitterem Geschmack, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther lösen. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt bei ca. 180°. Der Gehalt an Jod beträgt 47%.

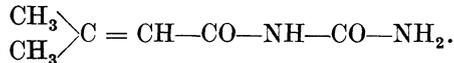
<sup>1)</sup> Nach den Angaben der chemischen Fabrik Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.

**Erkennungsproben.** Beim Erhitzen von Jodival auf dem Platinblech entweichen Joddämpfe.

Werden 5 ccm Natronlauge mit 1 g Jodival ca. 1 Minute lang erhitzt, so entweicht Ammoniak. Läßt man diese Flüssigkeit erkalten, säuert mit Salpetersäure an und schüttelt mit Äther aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers eine ölige Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch der Valeriansäure.

**Reinheitsprüfung.** Werden 10 ccm Kaliumjodidlösung (10 proz.) mit 0,1 g Jodival geschüttelt und filtriert, so darf sich das Filtrat nach Zusatz von 1 Tropfen Stärkelösung nicht blau färben.

Der Nachweis der  $\alpha$ -Stellung des Jods kann auf folgende Weise erbracht werden. 2 g Jodival werden in 5 ccm Alkohol (ca. 96 Gew.-Proz.) gelöst und mit 2 g Natriumäthylat auf dem Wasserbade 3 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich Natriumjodid abscheidet, welches durch Abfiltrieren von der Lösung getrennt wird. Dampft man nun das Filtrat ein, so erhält man eine krystallinische Ausscheidung, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 216 bis 217° schmilzt (Dimethylakrylharnstoff)



Eine Blausäureabspaltung, wie sie beim Bromural unter den gleichen Bedingungen eintritt, erfolgt beim Jodival nicht (Zernik, Apoth.-Ztg. 23, 777; 1908).

0,1 g Jodival darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Bestimmung des Jodgehaltes in Jodival und Jodivaltabletten** (nach Zernik, l. c.). 0,3 g Jodival (oder eine Jodivaltablette) werden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen mit 20 ccm alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wird hierauf verdampft, der erkaltete Rückstand mit 15 ccm einer Mischung von 1 Teil Salpetersäure und 2 Teilen Wasser, welchem vorher ein Körnchen Natriumsulfit zugesetzt wurde, aufgenommen und die Flüssigkeit in einen Schütteltrichter übergespült. Hierauf spült man das Kölbchen noch zweimal mit je 10 ccm des Säuregemisches, sodann zweimal mit je 10 ccm Äther nach und schüttelt kräftig um. Nach Trennung der beiden Schichten wird die wässrige Lösung in einen Kolben abgelassen, der Äther noch zweimal mit je 10 ccm Wasser nachgewaschen. Zu der mit den Waschwässern vereinigten wässrigen Lösung fügt man 1 ccm gesättigter Ferriammoniumsulfatlösung und 15 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung. Zur Rücktitration des nicht verbrauchten Silbers dürfen höchstens 4,1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung erforderlich sein.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung = 0,012692 (log. = 0,10353 - 2) g Jod.

### Jodoform.

$\text{CHJ}_3$ . Molek.-Gew. 393,77.

Jodoform besteht aus hexagonalen Täfelchen oder Blättchen von citronengelber Farbe und eigentümlichem, an Safran erinnernden

Geruch. Es schmilzt bei annähernd 120° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Jodabscheidung. Es löst sich in 10 Teilen Äther, in 25 Teilen absolutem Alkohol, in etwa 70 Teilen 90proz. Alkohol und in 75 Teilen Eisessig; es löst sich auch in Benzol, Chloroform, Petroläther und in Schwefelkohlenstoff. In Wasser ist es fast unlöslich.

Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl., 1916, 467.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 1 g Jodoform darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

Pikrinsäure, Chloride, Jodide und Sulfate: Werden 10 ccm Wasser mit 1 g Jodoform 1 Minute lang geschüttelt und filtriert, so soll das Filtrat farblos sein; dasselbe darf durch Silbernitratlösung sofort nur opalisierend getrübt und durch Bariumnitratlösung nicht verändert werden.

Wasser: In der 10fachen Menge Petroläther muß sich Jodoform vollkommen klar auflösen. Trocknet man Jodoform 24 Stunden lang über Schwefelsäure, so darf höchstens ein Gewichtsverlust von 1% nachweisbar sein.

**Gehaltsbestimmung.** Gane und Webster (Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 1059; 1909) empfehlen für die Bestimmung des Jods im Jodoform die folgenden Methoden:

1. Nach Lehmann (Pharmaz. Ztg. 45, 143; 1900). Man löst 0,5 g Jodoform in 10 ccm einer Mischung von 1 Teil Äther und 3 Teilen Alkohol und fügt 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung und 1 ccm rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) hinzu. Man erwärmt im Wasserbade, bis der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist, fügt sodann 100 ccm Wasser und 1 ccm gesättigte Ferriammoniumsulfatlösung hinzu und titriert den Überschuß an Silbernitrat mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung zurück.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,01312 (log. = 0,11803 — 2) g Jodoform.

Bemerkt wird, daß die Silbernitratlösung vor der Säure zugesetzt werden muß, um die Bildung von Jodat zu verhindern.

2. In einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben wird eine Lösung von 0,5 g Jodoform, 5 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 50 ccm Wasser, setzt Salpetersäure (25proz.) bis zur schwach sauren Reaktion, ferner 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung und 1 ccm gesättigte Ferriammoniumsulfatlösung zu. Der Überschuß an Silbernitratlösung wird mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert.

Im Hinblick auf die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung verdient das erste Verfahren den Vorzug.

Über die Zersetzung des Jodoforms durch Licht und Luft siehe Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 1905, 398, oder Pharmaz. Ztg. 1905, 951.

### Jothion<sup>1)</sup>.

#### Dijodhydroxypropan.

$C_3H_5J_2OH$ . Molek.-Gew. 311,90.

Gelbliche, ölige, eigenartig aromatisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 2,4 bis 2,5 und neutraler Reaktion. Jothion löst sich in

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld.

Wasser im Verhältnis 1 : 80, in Glycerin 1 : 20, in Olivenöl 1 : 2. In Alkohol, Äther und Chloroform ist Jothion in jedem Verhältnis löslich. Jodgehalt 80%.

**Reinheitsprüfung.** 10 ccm Wasser werden mit 2 ccm Jothion geschüttelt und filtriert; werden 5 ccm des klaren Filtrates, welches Lackmuspapier nicht verändern darf, mit etwas Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Chloroform geschüttelt, so darf letzteres sich nur leicht violett färben.

Ein Teil Jothion soll mit 2 Teilen Olivenöl eine klare Mischung geben.

Beim Erhitzen zersetzt sich Jothion unter Entwicklung von Joddämpfen; werden 0,3 g Jothion auf dem Platinblech verbrannt, so darf kein wägbarer Rückstand hinterbleiben.

**Bestimmung des Jodgehaltes.** 0,2 g Jothion werden mit 10 ccm Kalilauge und 25 ccm Alkohol etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Wasser in einen Scheidetrichter übergespült, nach dem völligen Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumnitrit versetzt und mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform wiederholt ausgeschüttelt, bis letztere farblos erscheinen. Die vereinigten Schwefelkohlenstoff- resp. Chloroformauszüge werden mehrmals mit Wasser ausgewaschen, auf ein befeuchtetes Filter gebracht und mit Wasser nachgewaschen. Nach Ablauf des Waschwassers setzt man den Trichter auf eine Glasstöpselflasche, durchstößt das Filter und spült die letzten Reste des Chloroforms bzw. Schwefelkohlenstoffs in die Flasche; dann gibt man 30 ccm einer frisch bereiteten Lösung hinzu, welche in 100 ccm 0,5 g Natriumbicarbonat und 0,2 ccm Salzsäure enthält, und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung unter fortwährendem kräftigen Schütteln, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Hierzu sollen nicht weniger als 12,6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,012692 (log. = 0,10353 - 2) g Jod.

### Sajodin<sup>1)</sup>.

#### Monojodbehensaures Calcium.



Weißes, geruch- und geschmackfreies Pulver von neutraler Reaktion, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, löslich in Chloroform und Benzol. Sajodin enthält nach dem Trocknen bei 100° mindestens 24,5% Jod (nach der Formel berechnet 26,1%) und 4,1% Calcium.

**Erkennungsproben.** Werden 0,3 g Sajodin im Reagenrohr erhitzt, so tritt unter reichlicher Entwicklung von Joddämpfen der charakteristische Fettsäuregeruch auf. Der Glührückstand gibt nach dem Auflösen in Salzsäure die Reaktionen des Calciums.

**Reinheitsprüfung.** Wird die Lösung von 0,25 g Sajodin in 5 ccm Chloroform mit 3 Tropfen absolutem Alkohol versetzt, so darf die

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld.

Flüssigkeit höchstens opalisierend getrübt sein und nach 24 Stunden einen nur sehr geringen Bodensatz abgeschieden haben.

Werden 20 ccm Wasser mit 1 g Sajodin geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat Lackmuspapier nicht verändern; Wird ein Teil des Filtrates verdampft, so darf kein Rückstand hinterbleiben. Der andere Teil des Filtrates darf durch Zusatz von Silbernitrat- oder Bariumnitratlösung nicht getrübt werden.

**Bestimmung des Jodgehaltes.** 2 g des bei 100° getrockneten Präparates werden mit 40 ccm alkoholischer Kalilauge (10 proz.) in einer mit einem Uhrglase bedeckten Platinschale auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis die verseifte Masse sirupös geworden ist. Hierauf wird das Uhrglas entfernt und der Alkohol vollständig verdampft. Der Abdampfdruckstand wird in Wasser gelöst, die Lösung auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. 250 ccm des Filtrates werden mit 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung versetzt und nach Zusatz von 10 ccm Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung titriert.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,012692 (log. = 0,10353 — 2) g Jod.

### k) Kontrastmittel für die Röntgendurchleuchtung<sup>1)</sup>.

Man hat eine Reihe von wasserunlöslichen Metallverbindungen in der medizinischen Diagnostik als schattenbildende Stoffe bei der Durchleuchtung des menschlichen Körpers, namentlich des Magens und Darmes, mit Röntgenstrahlen in Vorschlag gebracht (vgl. Mercks Wissenschaftl. Abhandl. Nr. 16). Für die wichtigsten und gebräuchlichsten sei im folgenden die chemische Untersuchung beschrieben. Vorausgreifend sei bemerkt, daß es bei diesen Präparaten eigentlich weniger auf absolute chemische Reinheit als vielmehr auf Unlöslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren, also Unlöslichkeit in der Magenflüssigkeit, ankommt, da mit dieser Eigenschaft zumeist schon die Garantie der Unschädlichkeit bzw. Ungiftigkeit gegeben ist.

#### Bariumsulfat.

BaSO<sub>4</sub>. Molek.-Gew. 233,43.

**Eigenschaften.** Schwefelsaures Barium ist ein amorphes oder kristallinisches weißes Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich ist. Für genannten Zweck ist es jedenfalls praktisch unlöslich.

**Erkennungsproben.** Kocht man 1 g Bariumsulfat mit einer Lösung von 5 g kristallisiertem Natriumcarbonat in 15 ccm Wasser etwa 1 Minute lang, filtriert und gibt zum Filtrat nach dem Übersättigen mit Salzsäure Bariumchloridlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag. Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag wird mit Salpetersäure versetzt, in der er sich unter Entwicklung von Kohlensäure zum Teil löst. Filtriert man die erhaltene Lösung und versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein weißer Niederschlag.

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. J. Meßner.

**Reinheitsprüfung.** Man erhitzt 10 g Bariumsulfat mit einer Mischung von 10 ccm Essigsäure (96 proz.) und 90 ccm Wasser zum Sieden und filtriert. 50 ccm des Filtrates werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 20 ccm Wasser behandelt und die so erhaltene Lösung filtriert. Setzt man zum Filtrat einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure, so darf innerhalb 1 Stunde keine Abscheidung von Bariumsulfat erfolgen (Prüfung auf Bariumcarbonat und lösliche Bariumsalze). — 25 ccm des essigsäuren Auszuges dürfen durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Schwermetalle). — Erhitzt man 2 g Bariumsulfat mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,149) zum Sieden und filtriert, so darf das Filtrat nach Zusatz von Ammoniummolybdatlösung innerhalb 1 Stunde keinen gelben Niederschlag zeigen (Bariumphosphat). — Erhitzt man 2 g Bariumsulfat mit einer Mischung von 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,149) und 10 ccm Wasser zum Sieden, filtriert und versetzt das Filtrat mit Silbernitratlösung, so darf höchstens eine schwach opalisierende Trübung eintreten. — Eine Verreibung von 2 g Bariumsulfat mit 10 ccm Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens) darf innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

### Thoriumoxyd.

#### Thordioxyd, Thorerde.

ThO<sub>2</sub>. Molek.-Gew. 264,40.

**Eigenschaften.** Geglühte, wasserfreie Thorerde ist ein weißes, schweres Pulver, das in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich ist, selbst in konz. Schwefelsäure oder wenig verdünnter Schwefelsäure löst es sich nur langsam und unvollständig. Man schließt es deshalb für die Untersuchung am besten mit Natriumbisulfat auf. Zu diesem Zwecke schmilzt man 2 g Thorerde mit 20 g Natriumbisulfat und löst die Schmelze in 200 ccm kaltem Wasser.

**Erkennungsproben.** Versetzt man 20 ccm der Thorium-Natriumsulfatlösung mit einer Lösung von 1 g Oxalsäure in 10 ccm Wasser, so entsteht sofort ein weißer Niederschlag von Thoriumoxalat, der sich im Überschuß der Oxalsäure nicht löst, wohl aber in einer Lösung von 1 g Ammoniumoxalat in 20 ccm Wasser. Diese Lösung wird auf Zusatz von 30 ccm Wasser nicht getrübt, während durch Salzsäure wieder Thoriumoxalat ausgefällt wird. — Versetzt man 10 ccm der Thorium-Natriumsulfatlösung mit Natronlauge im Überschuß, so entsteht ein weißer Niederschlag (Thoriumhydroxyd), der in Natronlauge unlöslich ist. Gibt man aber zu der Thoriumnatriumsulfatlösung zunächst 0,5 g Weinsäure und dann erst Natronlauge, so bildet sich kein Niederschlag. — Gibt man zu 10 ccm der Thorium-Natriumsulfatlösung 1 ccm Fluorwasserstoff, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der allmählich pulverig wird. — Versetzt man 10 ccm der Thorium-Natriumsulfatlösung mit 5 ccm Salpetersäure und gibt 5 ccm Kaliumjodatlösung (5 proz.) zu, so entsteht eine weiße Fällung. — Kaliumdichromatlösung erzeugt in der Thorium-Natriumsulfatlösung einen orangegelben, Phosphorsäure einen weißen, gelatinösen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Erhitzt man 1 g Thoriumoxyd in einem Platintiegel 5 Minuten lang auf starker Flamme, so darf der Gewichtsverlust nicht mehr als 0,01 g betragen. — Raucht man 0,5 g Thoriumoxyd mit 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) ab und erhitzt den Rückstand bis zur gelinden Rotglut, so darf er sich höchstens schwach gelb oder rötlich färben (Cer, Didym). — Übergießt man 1 g Thoriumoxyd mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,126), so darf nur eine schwache Gasentwicklung bemerkbar sein (Carbonate). — Eine Verreibung von 2 g Thoriumoxyd mit 10 ccm Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens), darf innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen (Arsen). — Erwärmt man eine Mischung von 2 g Thoriumoxyd mit 50 ccm  $\frac{2}{5}$ -Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade bei 40° und filtriert, so dürfen 25 ccm des Filtrates nach dem Eindampfen und gelinden Glühen nicht mehr als 0,005 g Rückstand hinterlassen. — Je 10 ccm der genannten Thorium-Natriumsulfatlösung dürfen weder durch Rhodankaliumlösung mehr als schwach rosa gefärbt, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (Eisen, Schwermetalle). — Übersättigt man 20 ccm der Thorium-Natriumsulfatlösung mit Ammoniakflüssigkeit und erhitzt nach Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung (3 proz.), so darf der entstandene Niederschlag nicht gelb gefärbt sein (Cer). — Versetzt man 10 ccm der Thorium-Natriumsulfatlösung mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung (3 proz.), so darf sich die Mischung weder gelb noch rötlich färben (Titan).

### Wismutsubcarbonat und Wismutsubnitrat

siehe unter Wismutpräparate S. 1070.

### Zirkoniumoxyd.

#### Zirkoniumdioxyd, Zirkonerde.

ZrO<sub>2</sub>. Molek.-Gew. 122,60.

**Eigenschaften.** Zirkoniumoxyd ist ein schweres weißes Pulver, das in Wasser und Säuren unlöslich ist. Nur in Schwefelsäure und Fluorwasserstoff ist es löslich. Für die Untersuchung schließt man es aber besser mit Natriumbisulfat auf. Man schmilzt 2 g Zirkoniumoxyd mit 20 g Natriumbisulfat und löst die Schmelze in 150 ccm kaltem Wasser auf.

**Erkennungsproben.** Natronlauge verursacht in der Zirkonium-Natriumsulfatlösung einen voluminösen weißen Niederschlag, der im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist. Nach vorherigem Zusatz von Weinsäure bewirkt Natronlauge keine Ausscheidung. Wird der weiße Niederschlag von Zirkoniumhydroxyd in Salzsäure gelöst, in diese Lösung ein Streifen Curcumapapier getaucht, so färbt sich dieser beim Trocknen auf dem Dampfbade braun. Wird die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und einige Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zugegeben, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Zirkoniumoxychlorid. Wird dieser in Wasser gelöst und Wasserstoffsuperoxyd (30 proz.) zugegeben, so entsteht ein weißer

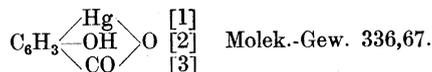
flockiger Niederschlag ( $Zr_2O_5$ ). — Versetzt man 5 ccm der Zirkonium-Natriumsulfatlösung mit einer Lösung von 1 g Kaliumsulfat in 10 ccm Wasser und erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag (Zirkonium-Kaliumsulfat) aus. — Mischt man 10 ccm Zirkonium-Natriumsulfatlösung mit Kaliumjodatlösung (5 proz.), so erhält man einen weißen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Glüht man 1 g Zirkoniumoxyd in einem Platintiegel 5 Minuten lang auf starker Flamme, so darf der Gewichtsverlust nicht mehr als 0,01 g betragen. — Raucht man 0,5 g Zirkoniumoxyd mit 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) ab und erhitzt den Rückstand zur gelinden Rotglut, so darf er sich höchstens schwach gelb oder rötlich färben (Cer, Didym). — Erwärmt man 2 g Zirkoniumoxyd mit 50 ccm  $\frac{1}{5}$ -Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade bei  $40^\circ$  und filtriert, so dürfen 25 ccm des Filtrates nach dem Eindampfen zur Trockne und gelindem Glühen nicht mehr als 0,005 g Rückstand hinterlassen. — Eine Verreibung von 2 g Zirkoniumoxyd mit 10 ccm Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens) darf innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen (Arsen). — Übergießt man 1 g Zirkoniumoxyd mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,126), so darf höchstens eine schwache Gasentwicklung bemerkbar sein (Carbonate). — 10 ccm der genannten Zirkonium-Natriumsulfatlösung dürfen durch Rhodankaliumlösung höchstens rosa gefärbt, durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Eisen, Schwermetalle). — Gibt man zu 5 ccm der Zirkonium-Natriumsulfatlösung einige Tropfen Ammoniumcarbonatlösung (1 : 5), so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder klar lösen muß (Aluminium). — 20 ccm der Zirkonium-Natriumsulfatlösung müssen nach Zusatz von 10 ccm Oxalsäurelösung (1 : 10) klar bleiben (Thorium, Yttrium). — 10 ccm Zirkonium-Natriumsulfatlösung dürfen auf Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsperoxydlösung (3 proz.) nicht gelb oder rötlich gefärbt werden (Titan). — Werden 20 ccm der Zirkonium-Natriumsulfatlösung mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt und mit einigen Tropfen Wasserstoffsperoxydlösung erhitzt, so darf der entstehende Niederschlag keine gelbe Färbung zeigen (Cer).

### 1) Quecksilberpräparate<sup>1)</sup>.

#### Anhydrid der Ortho-Oxymercurisalicylsäure<sup>2)</sup>.

**Hydrargyrum salicylicum. Mercurisalicylsäure**  
des Deutschen Arzneibuches V.



Weißes, geruchloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. Es löst sich jedoch klar in verdünnten Alkalilauge, in

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr.

<sup>2)</sup> Dimroth, Ber. **35**, 2873: 1902.

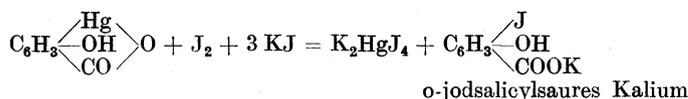
Natriumcarbonatlösung und in Natriumchloridlösung beim Erwärmen. Beim Erhitzen zersetzt sich das Präparat ohne zu schmelzen.

**Erkennungsproben.** Läßt man auf einem Uhrglase zu 0,1 g Mercurisalicylsäure 2 Tropfen Eisenchloridlösung (10 proz.) zufließen, so entsteht eine grünliche Färbung, die bei Zugabe von Wasser tiefviolett wird.

Erhitzt man etwa 0,1 g Mercurisalicylsäure in einem sehr engen Probierrohr unter Beifügung eines Körnchens Jod, so bildet sich ein Sublimat von Quecksilberjodid.

**Reinheitsprüfung.** Je 0,1 g Mercurisalicylsäure sollen in 1 ccm Natronlauge (ca. 15 proz.) vollständig (ionogenes Quecksilber), in 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung bis auf wenige Flocken löslich sein.

**Gehaltsbestimmung.** Die Methode des Deutschen Arzneibuches V. beruht auf folgender Reaktion:



0,3 g Mercurisalicylsäure werden in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und hierauf mit 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung versetzt. Das Gemisch wird in einem verschlossenen Glase unter zeitweiligem Umschwenken 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stengelassen. Das Deutsche Arzneibuch verlangt, daß zur Bindung des nicht verbrauchten Jods höchstens 8,6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein sollen, was einem Mindestgehalt von 54,8% Quecksilber und 92% Mercurisalicylsäure entspricht.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,01003 (log. = 0,00130 - 2) g Hg und 0,0168335 (log. = 0,22617 - 2) g Mercurisalicylsäure.

Nach Gadam er (Arch. d. Pharmazie 256, 283; 1918) bedarf die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches V einer schärferen Fassung. Da zu hohe Werte gefunden werden, wenn mit Essigsäure nur schwach angesäuert wird, so sollte die zuzusetzende Menge Natronlauge und Essigsäure genau angegeben werden.

Zwischen dem Resultat dieser jodometrischen und dem einer Gesamtquecksilberbestimmung besteht fast regelmäßig eine Differenz, die auf die Anwesenheit eines Nebenproduktes zurückzuführen sein dürfte. Die Gesamtquecksilberbestimmung kann nach folgender, von Rupp und Kropat (Apoth.-Ztg. 27, 377; 1912) angegebenen Methode ausgeführt werden.

Man löst 0,3 g des Präparates in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben mit Hilfe von 1 g kryst. Natriumcarbonat und 9 ccm Wasser, gibt 1,5 g sehr fein gepulvertes Kaliumpermanganat (siehe Gadam er, Arch. d. Pharmazie 256, 265, 273; 1918) hinzu und mischt mit einem Glasstabe recht gleichmäßig durch. Nach 5 Minuten fügt man aus einer Pipette vorsichtig 5 ccm konz. Schwefelsäure unter Drehen und Neigen des Kolbens hinzu, verdünnt nach weiteren 5 Minuten mit ca. 40 ccm Wasser und bringt dann den Braunsteinniederschlag durch allmählichen Zusatz von 4 bis 8 ccm chloridfreiem Wasserstoffsperoxyd

(aus Perhydrol hergestellt) ganz oder nahezu vollständig zum Verschwinden. Zur farblosen Lösung fügt man sodann tropfenweise bis zur ganz schwachen Rosafärbung Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), nimmt die Rosafarbe durch eine Spur Ferrosulfat wieder weg und titriert nach Zugabe von ca. 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung bis zum bleibenden Umschlag in Rostgelb.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung = 0,01003 g Hg und 0,0168335 g Mercurisalicylsäure.

Der Verbrauch beträgt bei guten Handelssorten 16,8 bis 17 ccm Ammoniumrhodanidlösung.

Über die Ergebnisse eingehender Untersuchungen über Mercurisalicylsäure und einer vergleichenden Prüfung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Quecksilbergehalts berichtet Gadammer (l. c.).

Über die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers in Quecksilbersalicylat siehe Bd. II dieses Werkes S. 59.

### Quecksilberamidochlorid.

**Hydrargyrum amidato-bichloratum. Weißer Quecksilberpräcipitat**  
des Deutschen Arzneibuches V.

$\text{HgNH}_2\text{Cl}$ . Molek.-Gew. 252,09.

Weiße Stücke oder weißes, amorphes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist und sich in Salpetersäure beim Erwärmen löst.

**Erkennungsprobe.** Wird das Präparat mit Natronlauge erwärmt, so scheidet sich unter Entwicklung von Ammoniak gelbes Quecksilberoxyd ab.

**Reinheitsprüfung.** Die vom Deutschen Arzneibuch V. vorgeschriebene Prüfung auf Quecksilberchlorür wird zweckmäßiger nach der von J. D. Riedel (Berichte 1910, XXVIII) angegebenen Modifizierung ausgeführt. Man erhitzt 10 ccm verdünnte Essigsäure (ca. 30 proz.) auf 70°, setzt 0,2 g des feinst zerriebenen Präparates zu und schüttelt um, ohne weiter zu erhitzen. In kurzer Zeit erfolgt vollständige Lösung; nach Verlauf von etwa 15 Minuten aber beginnt die Lösung sich zu trüben und Quecksilberchlorür als weißer Niederschlag abzuscheiden.

Beim Erhitzen im Reagensrohr muß sich das Präparat, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung vollständig verflüchtigen (Prüfung auf schmelzbaren Präcipitat).

**Gehaltsbestimmung.** Dieselbe kann nach der von Rupp und Lehmann (Pharm. Ztg. 52, 1014; 1907) angegebenen und von der Pharm. Brit. 1914 vorgeschriebenen Methode, welche auf folgender Reaktion:



basiert, ausgeführt werden. 0,3 g des Präparates werden in einer Reibschale mit wenig Wasser angerieben und mit Hilfe von 40 ccm Wasser in eine Flasche übergespült. Sodann wird eine Lösung von 2 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser zugesetzt und umgeschüttelt, bis vollständige Lösung

eingetreten ist. Die Lösung wird nun unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure titriert. Pharm. Brit. 1914 verlangt, daß zur Neutralisation nicht weniger als 22,5 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure erforderlich sein sollen, entsprechend 94,5%  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ .

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure = 0,0126045 (log. = 0,10053 - 2) g  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ .

Eine weitere Methode zur Gehaltsbestimmung des weißen Präcipitates ist von Sutterheim (Pharm. Weekblad 1911, Nr. 29 durch Apoth.-Ztg. 26, 878; 1911) beschrieben worden.

### Quecksilberchlorid. Sublimat. *Hydrargyrum bichloratum corrosivum.*

$\text{HgCl}_2$ . Molek.-Gew. 271,52.

Weißer, durchscheinender, prismatischer Krystalle, welche sich in 16 Teilen kaltem, in 3 Teilen siedendem, in 3 Teilen Alkohol (etwa 85 Gew.-Proz.) und in etwa 17 Teilen Äther lösen. Die Löslichkeit in Äther ist abhängig vom Alkoholgehalt desselben. Die Löslichkeit in Alkohol und in Äther ist von besonderer Wichtigkeit, weil diese zugleich als Erkennungsprobe, wie zur Reinheitsprüfung dienen kann. Die wässrige Lösung (1:20) reagiert gegen Lackmuspapier sauer; nach genügendem Zusatz von Natriumchlorid jedoch neutral.

**Erkennungsprobe.** In der wässrigen Lösung erzeugt Kaliumjodidlösung einen roten Niederschlag, der sich im Überschuß von Kaliumjodid wieder löst.

**Reinheitsprüfung.** Wird die wässrige Lösung nach Zusatz von Natronlauge zum Sieden erhitzt, so darf sich kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumchlorid).

Aus einer Lösung von 5 g Quecksilberchlorid in 100 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (25 Proz.) wird das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt. Das Filtrat wird etwa zur Hälfte eingedampft und der abgeschiedene Schwefel abfiltriert. Wird dieses Filtrat verdampft, so darf kein wägbarer Rückstand verbleiben. Eine Mischung von 45 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniaklösung wird mit dem erhaltenen Schwefelquecksilber geschüttelt und filtriert. Das Filtrat darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure weder eine gelbe Farbe zeigen, noch darf Abscheidung eines gelben Niederschlages eintreten.

**Gehaltsbestimmung.** Eine einfache Methode, welche auf der Reaktion:  $\text{HgCl}_2 + 2\text{KCN} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{KCl}$  beruht, ist von Rupp (Chem.-Ztg. 32, 1078; 1908) angegeben worden, welcher fand, daß Phenolphthalein auf den ersten Tropfen überschüssiger Kaliumcyanidlösung wie auf freies Alkali mit Schärfe umschlägt.

Man titriert die Lösung von 1 g Quecksilberchlorid in 50 ccm Wasser nach Zusatz von 5 bis 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{n}{2}$ -Kaliumcyanidlösung auf deutliche Rotfärbung.

1 ccm  $\frac{n}{2}$ -Kaliumcyanidlösung = 0,06788 (log. = 0,83174 - 2) g Quecksilberchlorid.

In Fällen, wo man der Säurefreiheit der zu untersuchenden Lösung nicht sicher ist, macht man einen genügenden Zusatz von reinem

Natriumchlorid und prüft mit Lackmuspapier; zeigt diese saure Reaktion an, so versetzt man mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und gibt tropfenweise soviel  $\frac{n}{10}$ -Lauge zu, bis eben schwach rötliche Färbung sich einzustellen beginnt. Hierauf gibt man noch mehr Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit  $\frac{n}{2}$ -Kaliumcyanidlösung auf deutliche Rotfärbung.

Von Rupp (Arch. d. Pharmazie 244, 540; 1906) stammt noch eine andere Bestimmungsmethode, welche sich besonders zur Bestimmung des Quecksilberchlorids in Sublimatpastillen eignet. Nach derselben wird das Quecksilber als Oxyd gefällt, mit Formaldehyd zu Metall reduziert, dieses mit Jod in das Jodid übergeführt und der Jodüberschuß titrimetrisch bestimmt. Die Ausführung erfolgt in folgender Weise:

1 g Quecksilberchlorid wird in Wasser zu 100 ccm gelöst. 20 ccm dieser Lösung werden in einem Glasstöpselglase mit 1 g Kaliumjodid und hierauf mit 10 ccm Kalilauge (etwa 15 proz.) versetzt. Nach Zusatz einer Mischung von 3 ccm Formaldehydlösung und etwa 10 ccm Wasser wird ungefähr 1 Minute lang geschüttelt und hierauf mit 25 ccm Essigsäure (etwa 30 proz.) angesäuert. Nun bringt man das metallische Quecksilber durch Zusatz von 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung vollständig in Lösung und titriert den Jodüberschuß mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurück.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,013576 (log. = 0.13277 - 2) g Quecksilberchlorid.

Über die Bestimmung des Quecksilberchlorids siehe auch Sasse (Pharm. Ztg. 65, 559; 1920).

### Quecksilberchlorür.

#### Kalomel. Hydrargyrum chloratum.

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Molek.-Gew. 472,12.

Nach dem Deutschen Arzneibuch sind zwei Präparate von Quecksilberchlorür officinell, und zwar ein aus sublimiertem Quecksilberchlorür hergestelltes und sodann feinst geschlämmtes und ferner ein durch Dampf bereitetes (vapore paratum) Präparat. Das erstere stellt ein gelblichweißes, bei 100facher Vergrößerung deutlich krystallinisches Pulver dar, während letzteres bei 100facher Vergrößerung nur vereinzelte Kryställchen zeigt. Beide Präparate zersetzen sich am Licht und verflüchtigen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Quecksilberchlorür ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

**Erkennungsproben.** Übergießt man Quecksilberchlorür mit Ammoniaklösung, so zersetzt es sich unter Schwärzung. Wird von dem schwarzen Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht ein weißer Niederschlag.

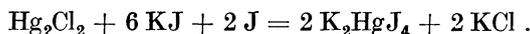


**Reinheitsprüfung.** Beim Erwärmen von 1 g Quecksilberchlorür mit Natronlauge darf kein Ammoniakgeruch auftreten.

Wird 1 g Quecksilberchlorür mit 10 ccm verdünntem Alkohol (etwa 60 Gew.-Proz.) geschüttelt und die Flüssigkeit durch ein doppeltes,

angefeuchtetes Filter filtriert, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

**Gehaltsbestimmung.** 1 g Quecksilberchlorür wird in 10 ccm Wasser aufgeschlämmt. Nach Zusatz von 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und einer Lösung von 5 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser wird geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Der Überschuß an Jod wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.



1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0.023606 (log. = 0,37302 - 2) g Quecksilberchlorür.

### Quecksilbercyanid.

#### Hydrargyrum cyanatum.

$\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Molek.-Gew. 252,63.

Farblose, durchscheinende Krystalle, welche sich in 13 Teilen kaltem, in 3 Teilen siedendem Wasser und in 12 Teilen Alkohol (etwa 85 Gew.-Proz.) lösen.

**Erkennungsprobe.** Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Teil Quecksilbercyanid und 1 Teil Jod im Probierrohr entsteht ein Sublimat, welches in seinem unteren Teile aus gelbem, später rot werdenden Quecksilberjodid, in dem oberen Teile aus den farblosen, feinen Krystallen des Jodcyans besteht.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1:20) darf Lackmuspapier nicht röten und nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag geben.

0,1 g Quecksilbercyanid muß sich beim Erhitzen im Probierrohr vollständig verflüchtigen.

**Gehaltsbestimmung.** Von Rupp und Lehmann (Pharmaz. Ztg. 52, 1020; 1907) ist eine einfache Methode angegeben worden, nach welcher man sowohl das Quecksilber- wie das Cyanion quantitativ bestimmen kann.

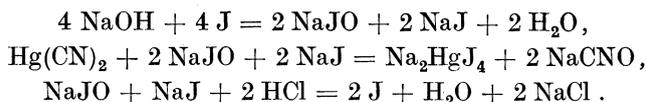
Man löst 1 g des Präparates in einem Meßkolben zu 100 ccm Wasser auf. Zur Bestimmung des Quecksilbers werden 20 ccm dieser Lösung in der für Sublimatpastillen S. 1047 angegebenen Weise weiter behandelt.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,012631 (log. = 0,10134 - 2) g Quecksilbercyanid und 0,01003 (log. = 0,00130 - 2) g Hg.

Zur Bestimmung des Cyanions bringt man 10 ccm der Lösung (1:100) mit etwas Wasser und 5 bis 10 ccm Natronlauge in eine Glasstöpselflasche von etwa 200 ccm Inhalt, versetzt unter Umschwenken mit 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und läßt die Mischung 2 bis 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder 20 bis 30 Minuten im Wasserbade stehen. Sodann verdünnt man mit etwa 100 ccm Wasser, säuert mit verdünnter Salzsäure an und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,06316 (log. = 0,80044 - 2) g Quecksilbercyanid.

Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



### Quecksilberoxycyanid.

#### Hydrargyrum oxycyanatum.

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ . Molek.-Gew. 469,23.

Weißes, aus feinen Krystallnadeln bestehendes Pulver, welches sich in etwa 75 Teilen kaltem, leichter in siedendem Wasser löst. Beim Lösen in heißem Wasser ist Erwärmen über freier Flamme zu vermeiden, da sonst leicht Zersetzung unter Abscheidung von Quecksilberoxyd eintritt. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier alkalisch.

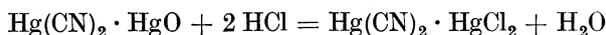
**Erkennungsproben** (Holdermann, Arch.d. Pharm. 243, 600; 1905). Versetzt man 3 ccm Quecksilberoxydlösung (1:75) mit 0,5 ccm Kaliumjodidlösung (1:20), so erfolgt langsam Ausscheidung von flimmernden Krystallblättchen (Quecksilberjodid), die sich nach weiterem Zusatz von 1 bis 3 ccm Kaliumjodidlösung farblos lösen.

3 ccm Quecksilberoxycyanidlösung (1:75) geben mit 0,5 ccm Ammoniumchloridlösung (1:10) einen weißen Niederschlag, welcher durch weiteren Zusatz von 7 ccm Ammoniumchloridlösung noch nicht vollständig gelöst wird. Ein reichlicher Überschuß von Ammoniumchloridlösung bewirkt vollständige Lösung des Niederschlages. Mit Hilfe dieser Reaktion kann Quecksilberoxycyanid leicht von Quecksilbercyanid, welches mit Ammoniumchloridlösung keinen Niederschlag gibt, unterschieden werden. Diese Prüfung gestattet ferner, beigemengtes Cyanid zu erkennen, denn 3 ccm einer Lösung von cyanidhaltigem Oxycyanid geben mit 0,5 ccm Ammoniumchloridlösung einen Niederschlag, der schon durch einen geringen weiteren Zusatz (etwa 3 ccm) klar gelöst wird.

**Reinheitsproben.** 20 ccm der wässrigen Lösung (1:75) dürfen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

0,5 g Quecksilberoxycyanid sollen sich beim Erhitzen (Vorsicht!) ohne wägbaren Rückstand verflüchtigen.

**Gehaltsbestimmung.** Nach Holdermann (l. c.) kann Quecksilberoxycyanid gemäß der Reaktionsgleichung:

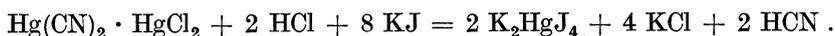


acidimetrisch titriert werden

0,3 g Quecksilberoxycyanid werden mit Hilfe von 0,5 g Natriumchlorid in 50 ccm warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit 1 oder 2 Tropfen Methylorangelösung (0,2 proz.) versetzt und mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure bis zum Umschlag von Gelb in Orangerot titriert.

1 ccm  $\frac{n}{10}$  Salzsäure = 0,023461 (log. = 0,37 035 — 2) g Quecksilberoxycyanid und 0,01083 (log. = 0,03462 — 2) g Quecksilberoxyd. Das Präparat enthält 46 · 14% HgO.

Nach Rupp (Pharmaz. Ztg. 53, 435; 1908) kann auch die Cyanidkomponente des Präparates acidimetrisch bestimmt werden. Man versetzt die nach vorstehender Methode erhaltene gegen Methylorange neutrale Lösung mit 1,5 bis 2 g Kaliumjodid, verdünnt mit 100 bis 125 ccm Wasser und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure weiter auf Orangerot. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure = 0,023461 (log. = 0,37035 - 2) g Quecksilberoxycyanid und 0,012631 (log. = 0,10143 - 2) g Quecksilbercyanid. Das Präparat enthält 53,86%  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ .

Besitzt das Präparat die Zusammensetzung  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ , so wird bei beiden Titrationen die gleiche Säuremenge, und zwar 12,8 ccm verbraucht.

Bemerkt wird, daß neben dem Präparat von der angegebenen Zusammensetzung ein Quecksilberoxycyanid mit einem beträchtlichen Gehalt an Quecksilbercyanid handelsüblich ist, welches sich leichter in Wasser löst. Siehe Herzog, Apoth.-Ztg. 30, 79; 1915.

Über die Bestimmung des Gesamtquecksilbergehaltes und über die Gehaltsbestimmung von Quecksilberoxycyanidpastillen siehe Rupp (Arch. d. Pharmazie 246, 467; 1908). Dieselbe wird in der für Sublimatpastillen (S. 1047) angegebenen Weise ausgeführt.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,011731 (log. = 0,06933 - 2) g Quecksilberoxycyanid.

### Quecksilberoxyd, rotes.

#### Hydrargyrum oxydatum rubrum.

### Quecksilberoxyd, gelbes.

#### Hydrargyrum oxydatum via humida paratum.

$\text{HgO}$ . Molek.-Gew. 216,6.

Ersteres stellt ein gelblichrotes, krystallinisches, letzteres ein gelbes, amorphes Pulver dar. Quecksilberoxyd ist in Wasser unlöslich und verflüchtigt sich beim Erhitzen im Probierrohr unter Abscheidung von Quecksilber.

**Reinheitsprüfung.** Eine Lösung von 1 g Quecksilberoxyd in 5 ccm Salpetersäure (25 proz.) und 15 ccm Wasser darf durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt und durch Bariumnitratlösung nicht verändert werden.

Wird 1 g rotes Quecksilberoxyd mit 10 ccm Oxalsäurelösung (1 : 10) 1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln stengelassen, so darf keine wesentliche Farbenveränderung eintreten. Gelbes Quecksilberoxyd verwandelt sich bei dieser Behandlung allmählich in ein weißes, krystallinisches Pulver.

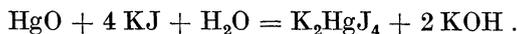
2 g Quecksilberoxyd dürfen beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Wird eine Mischung von 1 g Quecksilberoxyd, 2 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure nach dem Erkalten mit Ferrosulfatlösung

überschichtet, so darf sich an der Berührungsfläche der beiden Schichten keine gefärbte Zone bilden.

Werden 5 ccm Wasser mit 1 g gelbem Quecksilberoxyd geschüttelt, so soll die Mischung gegen Lackmuspapier neutral sein.

**Gehaltsbestimmung.** Nach Rupp und Schirmer (Pharmaz. Ztg. 53, 928; 1908) kann sowohl rotes, wie gelbes Quecksilberoxyd gemäß folgender Gleichung acidimetrisch titriert werden:

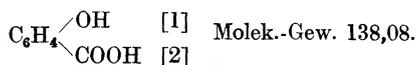


0,25 g Quecksilberoxyd werden mit einer Lösung von 3 g Kaliumjodid geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach Zusatz von 2 Tropfen MethylorangeLösung wird mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure titriert.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure = 0,01083 (log. = 0,03463 - 2) g Quecksilberoxyd.

## m) Salicylsäure und Salicylsäurepräparate<sup>1)</sup>.

### Salicylsäure.



Salicylsäure kommt in weißen, geruchlosen Nadeln oder als Pulver in den Handel. Sie schmilzt bei etwa 157°, löst sich in etwa 445 Teilen Wasser von 15°, in 15 Teilen siedendem Wasser, in 2 Teilen Alkohol oder Äther, leicht in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Auch in verschiedenen Salzlösungen ist sie löslich, wie z. B. in Ammoniumacetat, Ammoniumcitrat, Natriumphosphat, Borax usw., ferner in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und in Ammoniakflüssigkeit sowie in Glycerin, fetten und ätherischen Ölen.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung der Salicylsäure wird durch Eisenchlorid dauernd violett und durch Kupfersulfat grün gefärbt. Freie Mineralsäuren oder Alkalien und verschiedene andere Stoffe verhindern oder beeinträchtigen diese Farbenreaktion. (Siehe auch v. Bruchhausen, Apoth.-Ztg. 27, 9; 1912. (Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz. 1916, IV. Aufl., S. 473; Schultz, Pharmaz. Centralhalle 37, 455. Unterscheidungsreaktion der Salicylsäure von Phenol und Resorcin: Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 712; 1889.)

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: Beim Erhitzen muß Salicylsäure bis auf einen sehr geringen Rückstand flüchtig sein; der Glührückstand darf nicht mehr als 0,1% betragen.

Salzsäure: Die alkoholische Lösung 1 : 10 darf nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Fremde organische Stoffe: Salicylsäure darf beim Erhitzen nicht verkohlen. 1 g Salicylsäure muß sich in 5 ccm Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr. Bei der Bearbeitung der Artikel: Salicylsäure und Salol wurde die in der 6. Auflage von Dr. J. Meßner besorgte Bearbeitung benutzt.

fast ohne Färbung auflösen. Löst man 0,5 g in absolutem Alkohol, so muß nach dem Verdunsten des letzteren eine vollkommen farblose Krystallmasse hinterbleiben. Die gebildeten Krystalle dürfen an den Spitzen nicht gelb gefärbt sein.

Phenol und Salol: 5 g Salicylsäure löst man in 100 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 5), wobei bei Abwesenheit von Salol eine völlig klare Lösung entstehen muß. Diese Lösung schüttelt man mit 30 ccm Äther aus. Die abgehobene Ätherschicht wird nochmals mit 30 ccm Wasser ausgeschüttelt und dann auf einem Uhrglase ohne Anwendung von Wärme verdunstet. Der eventuell verbleibende Rückstand darf nicht nach Phenol riechen. Er wird in einigen Tropfen Alkohol gelöst und zum langsamen Verdunsten beiseite gestellt, wobei Salol auskrystallisiert, das an seinem Schmelzp. 42 bis 43° erkannt werden kann. Um Spuren von Phenol nachzuweisen, verfährt man folgendermaßen: Man verreibt 0,25 g Salicylsäure mit 5 ccm Wasser, gibt 2 Tropfen 2 proz. alkoholischer Furfurolösung zu und läßt dann 2 bis 3 ccm konz. Schwefelsäure an der Gefäßwandung langsam zufließen. Minimale Mengen Phenol bewirken an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten zunächst eine gelbe, dann tiefblaue bzw. violettblaue Färbung (Carletti, Pharmaz. Ztg. 1907, 1013 und 1908, 192).

Anmerkung. Bei folgenden, evtl. vorkommenden Verunreinigungen der Salicylsäure wird wegen der Ausführlichkeit der Untersuchungsmethoden auf die Originalabhandlungen verwiesen:

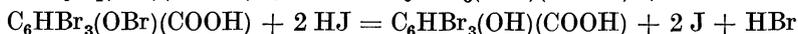
Kresotinsäuren, p-Oxybenzoesäure, Oxyphthalsäure: Zeitschr. f. analyt. Chemie 29, 476; 1890 oder Pharmaz. Ztg. 34, 327.

Homologe der Salicylsäure: Pharmaz. Centralhalle 29, 635.

Verunreinigungen der für physiologische Zwecke verwendeten Salicylsäure: Pharmaz. Centralhalle 32, 92.

**Gehaltsbestimmung.** Man löst 1 g bei 50 bis 60° getrockneter Salicylsäure mit 90 proz. Alkohol zu 100 ccm. Davon titriert man 10 ccm unter Zugabe von Phenolphthalein mit  $n/_{10}$ -Kalilauge bis zur Rosa-färbung. 1 ccm  $n/_{10}$ -Kalilauge entspricht 0,013808 g Salicylsäure, oder 1 g Salicylsäure verbraucht 72,4 ccm  $n/_{10}$ -Kalilauge. Kleine Differenzen bei der Titration sind, wenn die qualitative Untersuchung auf Anwesenheit von unorganischen Stoffen, von Phenol und Salol negativ ausgefallen ist, auf einen Gehalt von homologen Säuren oder Kresotinsäuren zurückzuführen, auf welche in diesem Falle eigens zu prüfen ist.

Freyer (Chem.-Ztg. 20, 820; 1896) hat die bromometrische Methode zur Bestimmung des Phenols nach Koppeschaar auf die Bestimmung der Salicylsäure übertragen. Analog dem Phenol wird die Salicylsäure in wässriger Lösung durch Brom im Überschuß als Tribromsalicylsäurebromid ausgefällt, welches auf Zusatz von Kaliumjodid 1 Atom Brom verliert:



Von Wichtigkeit ist, daß ein genügender Überschuß von Brom vorhanden ist; nach Fresenius und Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chemie

38, 298; 1899) soll derselbe 75 bis 80% über die theoretisch erforderliche Menge betragen. Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt.

In einer Glasstöpselflasche von etwa 500 ccm Inhalt werden 50 ccm  $n_{10}$ -Bromid-Bromatlösung (2,7836 g reinstes, getrocknetes Kaliumbromat und 12 g Kaliumbromid in Wasser gelöst und die Lösung auf 1000 ccm verdünnt) mit 300 ccm Wasser verdünnt und mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (25proz.) zersetzt. In diese Lösung läßt man unter Umschwenken 25 ccm einer Lösung von 0,7 bis 0,8 g Salicylsäure und 1,5 g krystallisiertem Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser einfließen. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag. Man läßt unter zeitweiligem Umschütteln etwa 5 Minuten stehen, fügt 4 g Kaliumjodid hinzu und titriert mit  $n_{10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Stärkelösung darf man erst dann zusetzen, wenn die Flüssigkeit nahezu entfärbt ist, da im anderen Falle leicht Jodstärke infolge Adsorption auf der Oberfläche des flockigen Niederschlages sich der Titrierung entziehen kann.

1 ccm  $n_{10}$ -Bromid-Bromatlösung = 0,002301 (log. = 0,36192 — 3) g Salicylsäure.

Über die bromometrische Bestimmung der Salicylsäure siehe auch Kolthoff (Pharm. Weekbl. 58, 699; 1921, Referat in Pharm. Centralh. 62, 445; 1921).

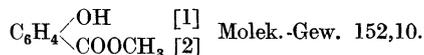
Soll Salicylsäure in stärkehaltigen Arzneitabletten bestimmt werden, so darf man keine wässrige Lösung derselben verwenden. In solchen Fällen löst man die Salicylsäure, nachdem man sie erforderlichenfalls durch Ansäuern in Freiheit gesetzt hat, in 90proz. Alkohol, bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen, filtriert und verwendet einen aliquoten Teil des Filtrates zur Analyse.

Nach Messinger und Vortmann läßt sich die Salicylsäure auch jodometrisch bestimmen, und zwar auch bei Anwesenheit von Benzoesäure (Ber. 23, 2755; 1890).

### Salicylsäuremethylester.

Methylsalicylat. *Methylum salicylicum*.

Künstliches Gaultheria- oder Wintergreen-Öl.



Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, in Wasser sehr schwer löslich, leicht hingegen in Alkohol und Äther. Spez. Gewicht 1,185 bis 1,189. Siedep. 221 bis 224°. Während das synthetische Methylsalicylat optisch inaktiv ist, zeigt das aus *Gaultheria procumbens* erhaltene Öl, welches der Hauptsache nach aus Methylsalicylat besteht, schwache Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes nach links; bis zu  $-1,5^\circ$  im 100 mm-Rohr bei 25°.

**Erkennungsproben.** Nachweis der Salicylsäure und des Methylalkohols nach dem Verseifen mit Natronlauge in der gebräuchlichen Weise.

Die wässrige Lösung des Methylsalicylats wird durch Eisenchloridlösung violett gefärbt.

**Reinheitsprüfung.** Werden 10 ccm Kalilauge mit 1 ccm Methylsalicylat geschüttelt, so soll eine klare, farblose oder schwach gelblich gefärbte Lösung erhalten werden; weder an der Oberfläche der Flüssigkeit, noch am Boden des Gefäßes darf Abscheidung öligler Tröpfchen erfolgen.

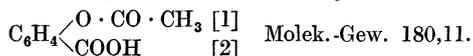
Nach dem Schütteln mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure darf weder sofort, noch nach 24stündigem Stehen rote oder rotbraune Färbung eintreten (Gaultheriaöl).

**Gehaltsbestimmung** (Ermittlung der Esterzahl). 2 g Methylsalicylat werden durch zweistündiges Erhitzen unter dem Rückflußkühler mit 50 ccm alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge verseift. Der Überschuß an Lauge wird hierauf unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit  $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurücktitriert.

1 ccm  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge = 0,07605 (log. = 0,88110 - 2) g Methylsalicylat. Esterzahl berechnet: 368,9; sie soll nicht unter 361 liegen.

### Acetylsalicylsäure. Aspirin<sup>1)</sup>.

#### Essigsäureester der Salicylsäure.



Weißer Krystallnadelchen von schwach säuerlichem Geschmack, welche sich in 300 Teilen Wasser, leicht in Alkohol, Natriumcarbonatlösung und Natronlauge lösen. Schmelzpunkt etwa 135°. Der Schmelzpunkt hat als Kriterium der Reinheit keinen allzu großen Wert, da er von der Schnelligkeit, mit der erhitzt wird, abhängt, und die Acetylsalicylsäure beim Schmelzen eine mehr oder minder weitgehende Zersetzung erfährt. Siehe auch Auerbach (Pharmaz. Ztg. 65, 509; 1920) und Ahrens (ebd. S. 800).

**Erkennungsproben.** Kocht man 0,5 g Acetylsalicylsäure mit 10 ccm Natronlauge 2 bis 3 Minuten lang und fügt nach dem Erkalten verdünnte Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich unter vorübergehender schwacher Violettärbung Salicylsäure aus. Die von dem Niederschlag abfiltrierte Lösung riecht nach Essigsäure und beim Kochen mit wenig Alkohol und Schwefelsäure nach Essigsäureäthylester.

**Reinheitsprüfung.** Die mit 20 ccm Wasser versetzte, kaltbereitete Lösung von 0,1 g Acetylsalicylsäure in 5 ccm Alkohol darf durch einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 Teil Eisenchloridlösung, spez. Gew. 1,280 bis 1,282, und 24 Teile Wasser) nicht sofort violett gefärbt werden (freie Salicylsäure). Da Acetylsalicylsäure in wässriger Lösung schon nach kurzer Zeit in geringer Menge hydrolysiert wird, so darf eintretende Violettärbung nur dann Anlaß zur Beanstandung geben, wenn dieselbe unmittelbar nach dem Zusatz der Eisenchloridlösung erfolgt. Die Probe ist außerordentlich empfindlich; auch die besten Handelssorten entsprechen nicht vollkommen der angegebenen Prüfung, sondern zeigen einen ganz geringen violetten Schein. Über die verschleierte Gegenwart freier Salicylsäure in Acetylsalicylsäure siehe Langkopf (Pharm. Centralh. 62, 607; 1921).

<sup>1)</sup> Name geschützt.

Werden 20 ccm Wasser mit 1 g Acetylsalicylsäure 5 Minuten lang geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Silbernitrat-, noch durch Bariumnitratlösung verändert werden.

1 g Acetylsalicylsäure soll sich in 10 ccm konz. Schwefelsäure farblos lösen.

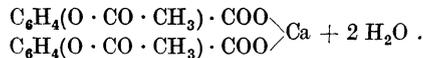
Nach dem Verbrennen darf Acetylsalicylsäure höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** Die Lösung von 1 g Acetylsalicylsäure in 10 ccm Alkohol wird unter Anwendung von Phenolphthalein mit  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge titriert, wobei 27,7 ccm verbraucht werden sollen; nach weiterem Zusatz von 35 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge wird die Flüssigkeit 3 Minuten lang gekocht und mit  $\frac{n}{5}$ -Salzsäure titriert. Zur Verseifung sollen ebenfalls 27,7 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge erforderlich sein.

1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge = 0,036022 (log. = 0,55654—2) g Acetylsalicylsäure.

### Aspirin — löslich<sup>1)</sup>.

#### Calciumsalz der Acetylsalicylsäure.



Weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in ca. 5 Teilen Wasser löst, in Alkohol dagegen schwer löslich ist. Es enthält ungefähr 83% Aspirin und 9% Calcium neben 8% Krystallwasser.

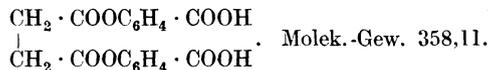
**Erkennungsproben.** Das Präparat gibt die Erkennungsproben der Acetylsalicylsäure (siehe S. 1054) und die üblichen Reaktionen des Calciums.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1:10) reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer, gegen Kongopapier neutral. Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, filtriert und versetzt das Filtrat mit Silbernitrat- oder Bariumnitratlösung, so darf keine Veränderung eintreten; durch Eisenchloridlösung entsteht ein fleischfarbener Niederschlag.

0,2 g Aspirin-löslich sollen von 2 ccm konz. Schwefelsäure ohne Färbung aufgenommen werden.

### Diaspirin<sup>1)</sup>.

#### Bernsteinsäureester der Salicylsäure.



Weißes Pulver von schwach saurem Geschmack, welches sich in Wasser und Äther schwer, leicht hingegen in Alkohol löst. Schmelzpt. 178 bis 180°. Diaspirin enthält 77,1% Salicylsäure.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

**Erkennungsproben.** Werden 5 ccm Natronlauge mit 1 g Diaspirin erhitzt, bis vollkommen klare Lösung eingetreten ist, und wird hierauf die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich Salicylsäure aus, welche nach dem Ausschütteln mit Chloroform durch die Bestimmung des Schmelzpunktes und die Eisenchloridreaktion identifiziert werden kann. Wird die nach dem Ausschütteln der Salicylsäure verbliebene wässrige Lösung mit Natronlauge genau neutralisiert und mit Bariumnitratlösung gekocht, so scheidet sich bernsteinsaurer Baryt ab.

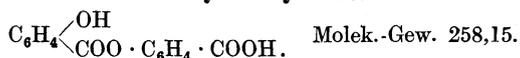
**Reinheitsprüfung.** Werden 50 ccm Wasser mit 1 g Diaspirin eine Minute lang geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat weder mit Silbernitrat-, noch mit Bariumnitratlösung einen Niederschlag geben.

0,3 g Diaspirin dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand geben.

**Gehaltsbestimmung.** Die Lösung von 1 g Diaspirin in 60 ccm Alkohol wird unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge titriert. Die Titration muß möglichst rasch und unter Abkühlen in Eiswasser erfolgen. Es sollen nicht weniger als 55,5 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge verbraucht werden.

### Diposal<sup>1)</sup>.

#### Salicylosalicylsäure.



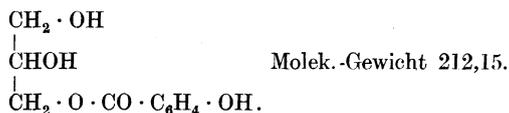
Weißes Krystallpulver, welches in Wasser unlöslich, in Äther und Benzol leicht löslich ist. Schmelzp. 147 bis 148°.

**Erkennung und Prüfung.** Mit Wasser geschüttelt liefert Diposal nach dem Filtrieren ein Filtrat, welches durch Eisenchloridlösung nicht violettrot gefärbt und durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden darf. Löst man 0,05 g Diposal in 1 ccm n-Kalilauge, erhitzt zum Sieden, fügt hierauf 1 ccm n-Schwefelsäure hinzu, so entsteht nach dem Verdünnen mit 5 ccm Wasser nach Zusatz von Eisenchloridlösung eine violette Färbung.

Diposal soll ohne Rückstand verbrennen.

### Glykosal<sup>2)</sup>.

#### Mono-Salicylsäure-Glycerinester.



Weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem Wasser löst. Glykosal ist sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther und Chloroform. Schmelzp. 71°.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der chemischen Fabrik C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof.

<sup>2)</sup> Nach den Angaben der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung (0,05 g : 20) wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung violettrot gefärbt.

Wird die Lösung von 1 g Glykosal in 10 ccm Kalilauge und 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Salzsäure im Überschuß versetzt, so scheidet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der beim Schütteln mit Äther leicht in Lösung geht. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt Salicylsäure (Schmelzp. 157°). Wird die nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung verbleibende Salzmasse mit absolutem Alkohol ausgelaugt und der Alkohol nach dem Filtrieren verdampft, so hinterbleibt Glycerin, welches beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Sandbade Akrolein entwickelt.

**Reinheitsprüfung.** Die Lösung von 1 g Glykosal in 10 ccm Alkohol darf nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

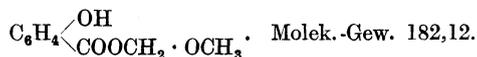
Die Lösung von 0,2 g Glykosal in 5 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser soll nach Zusatz von Phenolphthaleinlösung durch 1 Tropfen n-Kalilauge gerötet werden.

0,1 g Glykosal soll sich in 1 ccm konz. Schwefelsäure farblos lösen.

0,5 g Glykosal sollen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

### Mesothan<sup>1)</sup>.

#### Methoxymethylester der Salicylsäure.



Klare, schwach aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,2, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und fetten Ölen. Von Wasser wird Mesothan nur schwierig unter allmählicher Zersetzung aufgenommen.

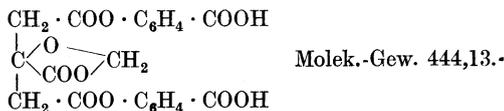
**Erkennungsproben.** Werden 3 ccm Natronlauge mit 5 Tropfen Mesothan versetzt, so entsteht ein weißer Niederschlag, der beim Erwärmen in Lösung geht; fügt man nun einige Körnchen Resorcin hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv rote Färbung an. Eine solche tritt auch ein, wenn einige Tropfen Mesothan zu konz. Schwefelsäure gegeben werden.

**Reinheitsprüfung.** Werden 50 ccm Wasser mit 1 ccm Mesothan eine Minute lang geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat nach Zusatz von Silbernitratlösung nur leicht getrübt werden. Bariumnitratlösung darf keine Veränderung hervorrufen.

Mesothan muß mit gleichen Teilen Olivenöl eine klare Mischung geben.

0,5 g Mesothan dürfen nach dem Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

**Novaspirin** <sup>1)</sup>.**Methylencitronensäureester der Salicylsäure.**

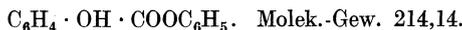
Weißes, geruchloses Pulver von schwach säuerlichem Geschmack, das sich in Wasser kaum, leicht dagegen in Alkohol, Aceton und Essigäther, sowie mit gelber Farbe in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien löst. Novaspirin beginnt bei ca. 150° unter Zersetzung zu schmelzen. Salicylsäuregehalt 62%.

**Erkennungsproben.** 1 g Novaspirin wird in 5 ccm Natriumcarbonatlösung eingetragen, worin es sich unter Kohlendioxydentwicklung löst. Die Lösung teile man in 2 Teile; wird die eine Hälfte mit einigen Körnchen Resorcin gekocht, so entwickelt sich Formaldehyd, welcher durch den Geruch, ferner durch die Rotfärbung der Flüssigkeit oder durch die Schwärzung eines mit ammoniakalischer Silbernitratlösung befeuchteten Papierstreifens erkannt wird. Die andere Hälfte säure man nach dem Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure an. Es entsteht ein weißer, voluminöser Niederschlag, der nach dem Ausäthern und Verdunsten des Äthers durch Eisenchlorid als Salicylsäure identifiziert werden kann. Die Formaldehydabspaltung tritt auch beim Erhitzen des trockenen Präparates im Reagensrohr ein.

**Reinheitsprüfung.** 50 ccm Wasser werden mit 1 g Novaspirin geschüttelt und filtriert. Das Filtrat darf weder durch Silbernitrat-, noch durch Bariumnitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

0,3 g Novaspirin auf dem Platinblech verbrannt dürfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Säurebestimmung.** Die Lösung von 1 g Novaspirin in 50 ccm Alkohol wird möglichst rasch und unter Abkühlen bei Anwendung von Phenolphthalein mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge titriert; es sollen nicht weniger als 45,0 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge verbraucht werden.

**Salol.****Phenylsalicylat.**

Salol (Phenylester der Salicylsäure) besteht aus farblosen, rhombischen Tafeln, die einen schwach aromatischen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 42 bis 43°, löst sich in 10 Teilen Alkohol und 0,3 Teilen Äther, ist aber in Wasser fast unlöslich.

Die alkoholische Lösung des Salols wird durch verdünnte Eisenchloridlösung violett gefärbt. Wird die Lösung von 0,2 g Salol in 5 ccm Wasser und 3 ccm Natronlauge etwa 1 Minute lang gekocht und nach

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich Salicylsäure aus; gleichzeitig tritt Phenolgeruch auf.

**Reinheitsprüfung.** Freie Säure: Streut man gepulvertes Salol auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier, so darf letzteres nicht gerötet werden.

Salicylsäure: In ein Reagensglas gibt man etwas 10 proz. Ferrosulfatlösung und schichtet darüber eine Lösung von 0,1 g Salol in 5 ccm Äther. Bei Anwesenheit von Spuren Salicylsäure entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten in kurzer Zeit ein violetter Ring.

Fremde organische und anorganische Stoffe, wie Salicylsäure, Phenolnatrium, Natriumsalicylat, Chlornatrium und Natriumsulfat oder -phosphat: 0,5 g Salol dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

2 g Salol schüttelt man mit 100 ccm Wasser und filtriert. Das Filtrat darf weder durch verdünnte Eisenchloridlösung, noch durch Silbernitrat- oder Bariumchloridlösung verändert werden.

## n) Silberpräparate <sup>1)</sup>.

### Albargin <sup>2)</sup>.

Albargin ist eine Verbindung von Silbernitrat mit Gelatose.

Gelbliches, glänzendes Pulver, welches in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion löslich ist. Das Präparat enthält ungefähr 15% Silber.

**Erkennungsproben.** Gerbsäurelösung ruft in der wässrigen Lösung (1 : 10) einen flockigen Niederschlag hervor; durch Salzsäure wird die Lösung bis zur Undurchsichtigkeit weiß getrübt. Die wässrige Lösung gibt die Reaktion auf Salpetersäure mit Ferrosulfat.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1:100) soll vollkommen klar und neutral sein, oder höchstens eben bemerkbar sauer reagieren.

Werden 10 ccm absoluter Alkohol mit 1 g Albargin geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat durch 1 Tropfen Salzsäure nicht getrübt werden.

**Bestimmung des Silbergehaltes.** Man verascht 1 g Albargin, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und titriert die Lösung unter Anwendung von Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung = 0,010788 (log. = 0,03294 - 2) g Silber.

### Albumosesilber. Protargol <sup>3)</sup>.

#### Argentum proteicum des Deutschen Arzneibuches V.

Hell- oder braungelbes, feines Pulver, welches sich in kaltem Wasser bis zu 50% löst. Das Deutsche Arzneibuch V verlangt einen Mindestgehalt von 8% Silber, Protargol enthält 8,3%. Das Silber ist in mas-

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr.

<sup>2)</sup> Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

<sup>3)</sup> Name geschützt.

kierter Form enthalten und läßt sich durch die üblichen Reagenzien nicht abscheiden, Schwefelammoniumlösung färbt die wässrige Lösung nur dunkel, erzeugt aber keinen Niederschlag; konz. Salzsäure scheidet unverändertes Protargol aus, welches auf Wasserzusatz wieder in Lösung geht.

**Erkennungsproben.** Beim Erhitzen verkohlt Albumosesilber, wobei der Geruch nach verbrannten Haaren auftritt. Nach dem Glühen hinterbleibt ein grauweißer Rückstand, aus dessen Lösung in Salpetersäure das Silber durch Salzsäure gefällt werden kann.

Werden 5 ccm der wässrigen Lösung (1:50) mit 5 ccm Natronlauge und 10 ccm Wasser versetzt und hierauf 2 ccm Kupfersulfatlösung (1:50) hinzugefügt, so tritt nach wenigen Minuten eine violette Färbung auf.

Schwermetallsalzlösungen, wie Kupfersulfat-, Zinksulfat-, Bleiacetat-, Eisenchlorid-, Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung erzeugen in der wässrigen Lösung Niederschläge.

Erwärmt man 3 ccm Salpetersäure mit 0,1 g Albumosesilber, so färbt sich die Flüssigkeit gelb. Salzsäure erzeugt in ihr einen Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniaklösung wieder verschwindet; gleichzeitig geht die Farbe der Lösung in ein schönes Orange gelb über.

**Reinheitsprüfung.** Die Lösung von 0,5 g Protargol in 10 ccm Wasser darf nur schwach alkalisch reagieren und beim Vermischen mit Natriumchloridlösung höchstens nach einiger Zeit eine schwache Trübung geben.

Das Deutsche Arzneibuch V verlangt, daß, wenn 1 g Albumosesilber mit 10 ccm Weingeist (90 bis 91 Vol.-%) geschüttelt wird, die abfiltrierte Flüssigkeit durch Salzsäure nicht verändert werden darf. Wie Kroeber (Apoth.-Ztg. 29, 715; 1914) festgestellt hat, wird durch den Wassergehalt des Weingeistes eine geringe Menge Albumosesilber gelöst und es tritt daher auch bei den besten Präparaten eine leichte Opalescenz auf. Er schlägt deshalb vor, anstatt Weingeist absoluten Alkohol zu verwenden.

Um eingetretene Eiweißzersetzung zu erkennen, empfiehlt es sich, das Präparat nach Angabe des Schweizerischen Arzneibuches IV auf Ammoniak zu prüfen. Werden 10 ccm einer Lösung von Albumosesilber (1:50) mit 10 Tropfen Kalilauge bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so darf sich kein Geruch nach Ammoniak entwickeln.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes. Je wasserreicher ein Albumosesilberpräparat ist, desto leichter ist es zersetzlich. Normalerweise soll der Feuchtigkeitsgehalt 3% nicht übersteigen.

**Bestimmung des Silbergehaltes.** Von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des Silbergehaltes in Albumosesilber vorgeschlagen wurden, ist die von Marschner (Apoth.-Ztg. 27, 887; 1912) ausgearbeitete, von Lehmann (Arch. d. Pharmazie 252, 9; 1914 und 253, 42; 1915) modifizierte, als die zweckmäßigste zu bezeichnen. Siehe auch Herzog (Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 31, 389; 1921.) Lehmann gibt folgende Arbeitsweise an: 1 g Albumosesilber wird in einem Kjehldal-Kolben von ca. 400 ccm Inhalt in 10 ccm Wasser gelöst. Zu

der Lösung fügt man in dünnem Strahl unter Umschwenken 10 ccm konz. Schwefelsäure und gleich darauf in kleinen Portionen unter beständigem Schütteln 2 g feinstgepulvertes Kaliumpermanganat hinzu (bei stark chlorhaltigen Präparaten 4 bis 5 g Kaliumpermanganat). Darauf läßt man 15 Minuten lang stehen und verfährt dann weiter wie folgt:

a) Bei chloridfreien Präparaten: Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit 50 ccm Wasser, setzt zur Zerstörung der Kaliumpermanganat- bzw. Mangansuperoxydreste in kleinen Mengen Ferrosulfat zu, bis eine klare, gelblich gefärbte Lösung resultiert, und titriert diese mit  $\frac{2}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung auf Bräunlichrot.

b) Bei chloridhaltigen Präparaten: Man erhitzt das Reaktionsgemisch auf dem Drahtnetz zur Zersetzung des Chlorsilbers, bis durch die sich kondensierenden Schwefelsäuredämpfe die an den Glaswandungen haftenden Braunsteinreste heruntergespült sind, verdünnt nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser, entfärbt mit Ferrosulfat und titriert mit  $\frac{2}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung.

1 ccm  $\frac{2}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung = 0,010788 (log. = 0,03294 - 2) g Silber.

Das Deutsche Arzneibuch V verlangt, daß bei Anwendung von 1 g bei 80° getrockneten Albumosesilbers mindestens 7,4 ccm  $\frac{2}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung verbraucht werden müssen, entsprechend einem Mindestgehalt von 8% Silber. Wird der Silbergehalt nach dem vom Deutschen Arzneibuch V vorgeschriebenen Verfahren (Einäschern, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Titration der Lösung) ermittelt, so ist zu berücksichtigen, daß etwa als Chlorid vorhandenes Silber nicht mitbestimmt wird.

Über die Untersuchung des Albumosesilbers siehe auch Kroeber (Schweiz. Apoth.-Ztg. 1920, Nr. 17 durch Pharmaz. Centralhalle 62, 111; 1921).

### Argochrom<sup>1)</sup>.

#### Methylenblausilber.

Braunes, im auffallenden Lichte grünlich schimmerndes Pulver, in etwa 15 Teilen Wasser mit intensiv blauer Farbe löslich. Argochrom löst sich auch in Alkohol und Glycerin. Der Silbergehalt beträgt ungefähr 20%.

**Erkennungsproben.** Wird die wässrige Lösung (0,1 g:10) mit einer Natriumhydrosulfidlösung (0,5 g:10) versetzt, so tritt unter Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages Entfärbung ein. Das Filtrat zeigt gelbe Färbung.

0,1 g Argochrom löst sich in 5 ccm konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe. Läßt man diese Lösung in 50 ccm Wasser einfließen, so geht die grüne Farbe in Blau über.

Im Porzellantiegel erhitzt, verpufft Argochrom. Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand gibt nach dem Lösen in Salpetersäure die Reaktionen des Silbers.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt.

**Prüfung auf Arsen.** Eine Mischung von 1 g Argochrom und 3 g Kaliumnitrat wird durch Eintragen kleiner Mengen in einem zum Glühen erhitzten Porzellantiegel verpufft. Der Glührückstand wird mit 20 ccm Wasser ausgelaugt und die Lösung nach Zusatz von 10 ccm arsenfreier Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Der Rückstand wird nach dem Verdünnen mit 50 ccm Wasser im Marshschen Apparat geprüft.

**Bestimmung des Silbergehaltes.** Dieselbe wird nach der für Albumose-silber angegebenen Methode (S. 1060) ausgeführt. Einwage 0,5 g; 2,5 g Kaliumpermanganat.

### Argonin<sup>1)</sup>.

#### Caseinsilber.

Feines, grauweißes, in Wasser mit sehr schwach alkalischer Reaktion lösliches Pulver, welches annähernd 4,2% Silber enthält. Die wässrige Lösung ist opalescent.

**Erkennungsproben.** Kocht man die wässrige Lösung (0,5 : 10) mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, so entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag. Das vom Niederschlag getrennte Filtrat ist heiß klar und trübt sich erst beim Erkalten. Beim Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion verschwindet die Trübung, und die klare Flüssigkeit nimmt nach Zusatz von einigen Tropfen Kupfersulfatlösung eine violettrote Färbung an.

**Reinheitsprüfung.** Die Lösung (0,5 g : 10) soll nicht sauer reagieren und darf nach Zusatz von Natriumchloridlösung nicht sofort gefällt werden.

Wird 1 g Argonin mit 10 ccm Alkohol eine Minute lang geschüttelt, so darf das Filtrat durch einen Tropfen Salzsäure nicht verändert werden.

**Bestimmung des Silbergehaltes.** Dieselbe wird nach der für Albargin angegebenen Methode (S. 1059) ausgeführt. Einwage 2 g.

### Choleval<sup>2)</sup>

ist ein kolloidales Silberpräparat, welches gallensaures Natrium als Schutzkolloid enthält. Silbergehalt ungefähr 10%.

Dunkelbraune, fast schwarze, glänzende Lamellen, welche sich in Wasser sehr leicht lösen. Die wässrige Lösung zeigt gegen Lackmuspapier sehr schwache alkalische Reaktion.

**Erkennungsproben.** Werden 10 ccm konz. Schwefelsäure mit 2 ccm wässriger Cholevallösung (0,1 g : 5) versetzt, so entsteht eine rotbraune, in der Aufsicht grün fluoreszierende Lösung, welche sich nach Zusatz von einigen Tropfen Rohrzuckerlösung dunkelrot färbt.

Wird die wässrige Lösung (1 : 40) mit einigen Tropfen Salzsäure (25 proz.) versetzt, so entsteht ein brauner Niederschlag.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. Name geschützt.

<sup>2)</sup> Nach den Angaben der chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt. Name geschützt.

Beim Erhitzen von Choleval tritt der Geruch nach verbrannten Haaren auf. Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand gibt nach dem Lösen in Salpetersäure die Reaktionen des Silbers.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Choleval soll sich in 40 ccm Wasser klar und ohne Rückstand lösen; die Lösung darf rotes Lackmuspapier höchstens schwach grünlichblau färben. Versetzt man 10 ccm dieser Lösung mit Natriumchloridlösung (1 : 10), so darf weder Fällung noch Trübung eintreten.

Werden 0,2 g Choleval mit 10 ccm absolutem Alkohol angerieben und filtriert, so darf das Filtrat durch verdünnte Salzsäure höchstens opalisierend getrübt werden.

**Bestimmung des Silbergehaltes.** Dieselbe wird nach der für Albumose-silber angegebenen Methode (S. 1060) ausgeführt. Einwage 1 g.

### Kolloidales Silber. Collargol<sup>1)</sup>.

**Argentum colloidal**  
des Deutschen Arzneibuches V.

Grün- oder blauschwarze, metallisch glänzende Blättchen, die sich in Wasser kolloidal lösen. Die wässrige Lösung (1 : 50) ist undurchsichtig und erscheint im auffallenden Lichte trübe. Beim Verdünnen mit sehr viel Wasser wird sie durchsichtig und klar, erscheint jedoch im auffallenden Lichte ebenfalls trübe. Das Präparat soll mindestens 75% kolloidales Silber enthalten; der Rest besteht aus Eiweiß, welches als Schutzkolloid fungiert.

**Erkennungsproben.** Wird die wässrige Lösung mit verdünnten Mineralsäuren versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Neutralisieren mit Alkalien wieder kolloidal löst.

Beim Erhitzen verkohlt kolloidales Silber, wobei der Geruch nach verbrannten Haaren auftritt. Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand gibt nach dem Lösen in Salpetersäure die Reaktionen des Silbers.

Fügt man zu einer wässrigen kolloidalen Silberlösung Natriumchloridlösung hinzu, so entsteht kein Niederschlag; setzt dagegen Natriumchlorid bis zur Sättigung hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der beim Verdünnen mit Wasser wieder in Lösung geht.

**Prüfung.** In einer Veröffentlichung betitelt: „Argentum colloidal und Silberkolloide im neuen Arzneibuch“ macht F. Evers (Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. **31**, 132; 1921) darauf aufmerksam, daß für die Bewertung des kolloidalen Silbers nicht die Metallmenge allein, sondern auch, und ganz besonders die Verteilung, die Teilchengröße des Metalles, ausschlaggebend ist. Je stärker der Dispersitätsgrad des kolloidalen Silbers, um so stärker ist die desinfizierende Wirkung. Die Bestimmung der Teilchengröße (vgl. diesen Band S. 1270) durch den Apotheker stößt jedoch insofern auf eine erhebliche Schwierigkeit, als die Beschaffung des notwendigen Ultramikroskops (vgl. diesen Band, S. 1305) mit großen Kosten verknüpft ist. Jedenfalls darf das

<sup>1)</sup> Name geschützt.

Präparat keine in Wasser unlöslichen Teilchen, die beim Filtrieren auf dem Filter zurückbleiben, enthalten. Im direkten Zusammenhang mit der Teilchengröße steht die Intensität der Färbung der Lösung von kolloidalem Silber. Die Forderung des Arzneibuches, daß die wässrige Lösung 1 + 49 undurchsichtig sei, ist nach Evers viel zu mäßig und muß mindestens auf 1 : 1000 erhöht werden. Auch ein grob disperses System gibt, 1 + 49 gelöst, noch eine undurchsichtige Lösung. Für die Bewertung kolloidaler Silberpräparate ist auch die Art des Schutzkolloids wichtig. Aus der Forderung des Deutschen Arzneibuches, daß die kolloidale Lösung auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren einen Niederschlag geben, der sich beim Neutralisieren mit Alkalien wieder kolloidal lösen soll, geht hervor, daß das verwendete Schutzkolloid ein auf alkalischem Wege hergestelltes Eiweißabbauprodukt und das Silberkolloid reversibel sein soll. Evers bemerkt, daß das im Handel befindliche Argentinum colloidal D. A. B. V. häufig nicht reversibel ist. Nun gibt es aber auch Silberkolloide, deren Schutzkolloide sauer hergestellt sind und die deshalb mit verdünnten Säuren nicht ausgeflockt werden. Nach Evers ist das aber kein Nachteil, sondern ein Vorteil, weil bei Anwendung solcher Präparate nicht zu befürchten ist, daß die Kolloidlösung bei äußerer Anwendung durch sauren Eiter, oder bei innerer Dарreichung durch die Magensäure ausflockt und dadurch unwirksam wird. Evers macht schließlich eine Reihe von Vorschlägen betreffend den Artikel „Argentinum colloidal“ für die Neuausgabe des Deutschen Arzneibuches.

**Bestimmung des Silbergehaltes.** Da sich im Handel Präparate von kolloidalem Silber mit außerordentlich schwankendem Gehalt (53 bis 79%) befinden, ist die Silberbestimmung unerlässlich. Dieselbe wird nach der für Albumosesilber angegebenen Methode (S. 1060) ausgeführt. Einwaage 0,2 g. Zu berücksichtigen ist, daß auch gute Präparate stets etwas Chlorsilber enthalten.

### Nucleinsaures Silber <sup>1)</sup>.

Hellbraunes Pulver, welches sich in kaltem Wasser langsam, schneller beim Erwärmen zu einer braunen opalisierenden Flüssigkeit löst.

**Erkennungsproben.** Erhitzt man die wässrige Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure, so entsteht eine milchige Trübung, allmählich scheidet sich der käsige Niederschlag von Chlorsilber ab.

Beim Erhitzen verkohlt nucleinsaures Silber; wird die salpetersaure Lösung des Glührückstandes mit Ammoniummolybdatlösung versetzt, so erfolgt Abscheidung eines gelben Niederschlages.

**Reinheitsprüfung.** Versetzt man 10 ccm der wässrigen Lösung (1 : 50) mit 10 ccm Natronlauge und hierauf tropfenweise mit 2 ccm Kupfersulfatlösung (1 : 50), so darf keine violette Färbung auftreten (Eiweißstoffe).

Wird 1 g nucleinsaures Silber mit 10 ccm Alkohol geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat durch Salzsäure innerhalb 5 Minuten höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt.

Versetzt man die wässrige Lösung (1 : 10) mit 2 g Natriumchlorid und filtriert nach einiger Zeit, so darf das Filtrat nach Zusatz von 5 ccm Ammoniaklösung und 5 ccm Magnesiamischung keinen krystallinen Niederschlag abscheiden (Phosphorsäure). Beim Trocknen bei 100° darf nucleinsaures Silber nicht mehr als 8% an Gewicht verlieren.

**Bestimmung des Silbergehaltes.** Dieselbe wird nach der für Albargin angegebenen Methode (S. 1059) ausgeführt. Einwage 1 g. Der Silbergehalt, auf Trockensubstanz berechnet, soll 15% betragen.

**Bestimmung des Phosphorgehaltes.** Unter Anwendung von 1 g nach der Methode von Lorenz (siehe Bd. II, S. 1132) Faktor  $P = 0,014397$  (log. = 0,15828 - 2) g.

Der Phosphorgehalt, auf Trockensubstanz berechnet, betrage 7,2%.

**Bestimmung des Stickstoffgehaltes** nach Kjeldahl unter Anwendung von 0,5 g. Der Stickstoffgehalt, auf Trockensubstanz berechnet, betrage 14%.

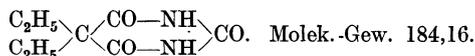
### o) Veronal<sup>1)</sup>,

#### Homologe und Abkömmlinge desselben.

Der Malonylharnstoff,  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO-NH} \\ \text{CO-NH} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , auch Barbitursäure genannt, ist die Muttersubstanz einer Gruppe von wichtigen Arzneistoffen mit schlafbewirkenden Eigenschaften, deren bedeutendster Vertreter das Veronal ist.

### Veronal<sup>2)</sup>.

#### Diäthylbarbitursäure, Barbitone der British Pharmacop. 1914.



Weißes, schwach bitter schmeckendes, krystallinisches, sublimierbares Pulver. Veronal löst sich in etwa 145 Teilen kaltem und in 12 Teilen siedendem Wasser. In Äther, Aceton, Essigäther, warmem Alkohol und Lösungen der Ätzalkalien ist es leicht löslich, schwerer in Chloroform und Eisessig. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer. Schmelzp. 191°.

**Erkennungsreaktionen.** Die Lösung von 0,05 g Veronal in 10 ccm Wasser gibt nach Zusatz von 2 oder 3 Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1,149 bis 1,152) und einigen Tropfen Millons-Reagens einen weißen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich bei reichlichem Zusatz des Fällungsmittels wieder auflöst.

Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Veronal in 3 ccm 1 proz. Natronlauge mit einer Mischung von 1 ccm Quecksilberchloridlösung (1 : 20) und 5 Tropfen Natronlauge (spez. Gew. 1,168 bis 1,172), so löst sich das Quecksilberoxyd klar auf. Beim Erhitzen der klaren Flüssigkeit tritt

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr.

<sup>2)</sup> Name geschützt.

Trübung und allmähliche Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages ein, welcher unter dem Mikroskop solide, beiderseits zugespitzte Prismen darstellt.

Werden 0,2 g Veronal in schmelzendes Kaliumhydroxyd eingetragen, so entweicht Ammoniak; beim Ansäuern der erkalteten Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure tritt Kohlendioxydentwicklung ein, und gleichzeitig macht sich ein stechender, an ranzige Butter erinnernder Geruch bemerkbar, welcher von Diäthyllessigsäure herrührt.

**Mikrochemischer Nachweis.** T u n m a n n (Apoth.-Ztg. 32, 290; 1917) fand charakteristische mikrochemische Reaktionen mit Chlorzinkjodlösung (und Jodwasserstoffsäure), Brombromkaliumlösung und Kupferoxydammoniak, welche das Veronal sicher und gut kennzeichnen.

**Reaktion mit Chlorzinkjodlösung.** Das Veronal muß in fester Form vorliegen; von Lösungen wird 1 Tropfen auf dem Objektträger eingedunstet. Nachdem man mit einem Deckglase bedeckt hat, fügt man Chlorzinkjodlösung zu. Sofort entstehen unzählige, vorwiegend kleine (bis  $40 \mu$  lange und 8 bis  $10 \mu$ , doch auch bis  $20 \mu$  breite), flache, tafelförmige und prismatische Krystalle. Die Reaktion, eine der schönsten mikrochemischen Reaktionen, ist deshalb so wertvoll, weil die Krystalle eine ganz auffallend verschiedene Färbung besitzen. Man findet dicht nebeneinander taubengraue, schiefergraue, graugrüne, fleischfarbige, rötliche und schwarzrote Krystalle. Ein farbenprächtiges Bild. Kein Alkaloid gibt mit Chlorzinkjodlösung auch nur entfernt eine ähnliche Reaktion.

**Reaktion mit Brombromkaliumlösung.** Setzt man dieses Reagens zu dem mit dem Deckglase bedeckten Sublimate von Veronal, so wird das Sublimat zum Teil rötlich. Die rote Farbe ist mit dem Auge wahrnehmbar und für Veronal bezeichnend. Sie rührt von fleischfarbenen oder rötlichen, nadel- und blättchenförmigen Krystallen her, die in allen Lagen lebhaft polarisieren, gerade auslöschen und sehr kräftigen Pleochroismus besitzen. Sie erreichen eine Länge von 50 bis  $80 \mu$ . Außerdem entstehen sehr kleine gelbe, derbe, zu Gruppen vereinte Krystalle.

**Reaktion mit Kupferoxydammoniak.** Beim Versetzen eines Sublimates von Veronal mit diesem Reagens erfolgt zunächst Lösung. Läßt man über Nacht eintrocknen, so scheiden sich am Deckglasrande neben tiefblauen Kupferkrystallen rosafarbige bis violette Krystalle ab, teils in zu Sphäriten vereinten Lamellen, teils in derben und großen Platten. Diese Krystalle leuchten im polarisierten Lichte farbig.

Über weitere mikrochemische Reaktionen des Veronals berichten van Itallie und van der Veen (Pharm. Weekblad 56, 1112; 1919 durch Chem. Centralblatt 1919, IV, 801), ferner Z i m m e r m a n n (Apoth.-Ztg. 35, 382; 1920).

**Untersuchung des Veronals.** Das Präparat soll frei sein von Chloriden und Sulfaten; geprüft wird die wässrige Lösung von 0,1 g in 20 ccm.

Organische Verunreinigungen machen sich beim Lösen in konz. Schwefelsäure oder beim Schütteln mit Salpetersäure bemerkbar. In beiden Fällen darf keine Färbung eintreten.

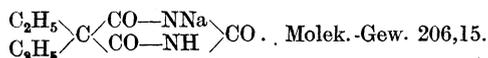
Schließlich wird auf nicht flüchtige Verunreinigungen geprüft, indem man 0,1 g Veronal auf dem Deckel eines Platintiegels vorsichtig erhitzt. Dabei soll es bis auf einen äußerst geringen Anflug von Kohle sublimieren. Wird sodann gegläht, so darf kein wägbarer Rückstand verbleiben.

**Nachweis des Veronals bei Vergiftungen.** Nach Racine (Zeitschr. f. öffentl. Chemie **1912**, 42): „Über den Nachweis von Veronal in Leichenteilen“ wird vorhandenes Veronal bei dem gewöhnlichen Gang der Untersuchung nach Stas-Otto mit Sicherheit ermittelt; es kann aber auch noch in kleinen Mengen in den amylnalkoholischen Auszug übergehen und man hat deshalb hier beim Suchen nach Morphin darauf zu achten. Eine Verwechslung mit Morphin kann allerdings bei genauer Arbeit nicht gut vorkommen, weil Veronal die Alkaloidreaktionen nicht gibt. Racine bemerkt ferner, daß Veronal keineswegs sehr schnell vom Organismus wieder ausgeschieden wird.

Zum gerichtlichen Nachweis von Veronal siehe ferner Heiduschka (Arch. d. Pharmazie **249**, 322; 1911), ferner Pharmaz. Centralhalle **1908**, 1041, W. Macadie (Pharm. journ. [4] **36**, 134 durch Chem. Centralblatt **1913**, I, 1066: Chemischer Nachweis von Veronalvergiftung), Giuseppe Venturoli (Chem. Centralblatt **1913**, II, 1341: Über einen Fall von Veronalvergiftung), O. Tunmann (Apoth.-Ztg. **32**, 289; 1917: Über den Nachweis der bei dem Verfahren von Stas-Otto aus der sauren wässrigen Lösung mit Äther ausschüttelbaren „Gifte“). Über die Auffindung des Veronals im Harn bei einer derartigen Vergiftung siehe Autenrieth (Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. **31**, 140; 1921).

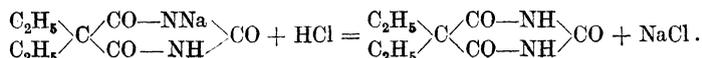
Veronal besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, deren Natriumsalz ebenfalls medizinische Verwendung gefunden hat.

### Veronal-Natrium.



Weißes, krystallinisches, bitterschmeckendes Pulver, welches sich in Wasser sehr leicht löst (ca. 1 : 6). Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier alkalisch.

**Erkennungsreaktionen.** In der wässrigen Lösung (1 : 6) erzeugen Mineralsäuren sowie Essigsäure einen weißen, voluminösen Niederschlag. Wird die Lösung von 1 g Veronal-Natrium in 20 ccm Wasser mit Silbernitrat- oder Quecksilberchloridlösung (2 ccm) (1 : 20) versetzt, so entsteht ein weißer, in Ammoniaklösung löslicher Niederschlag; bei Zusatz von 5 ccm Quecksilberchloridlösung löst sich der Niederschlag nicht in Ammoniaklösung. Veronalnatrium gibt ferner die unter Veronal angegebenen Erkennungsreaktionen. Veronalnatrium läßt bei Anwendung von Methylorange als Indikator titrieren gemäß der Gleichung:

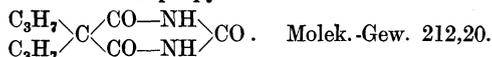


Man löst zu diesem Zwecke 0,5 g Veronal-Natrium in 50 ccm Wasser und titriert mit  $n/_{10}$ -Säure. Aus einer konzentrierteren Lösung würde sich während der Titration Veronal abscheiden.

1 ccm  $n/_{10}$ -Säure = 0,020615 (log. = 0,31418 - 2) g Veronal-Natrium.

### Proponal<sup>1)</sup>.

#### Dipropylbarbitursäure.



Weißes, schwach bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver. Proponal löst sich in 1640 Teilen kaltem und in 70 Teilen siedendem Wasser. In Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und in Lösungen der Ätzalkalien ist es leicht löslich. Die Lösung von 0,1 g Proponal in 20 ccm heißem Wasser reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer. Schmelzp. 145°.

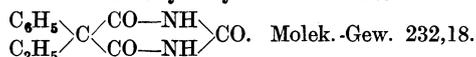
**Erkennungsreaktionen.** Proponal verhält sich gegenüber Millons-Reagens und bei der Kalischmelze wie Veronal. Auch Quecksilberoxyd wird von alkalischer Proponallösung gelöst; jedoch unterscheidet sich der beim Erhitzen dieser Lösung sich abscheidende Niederschlag in der Krystallform von dem, welcher bei gleicher Behandlung des Veronals entsteht.

Über mikrochemische Reaktionen des Proponals berichten van Itallie und van der Veen (Pharm. Weekblad 56, 1112; 1919 durch Chem. Centralblatt 1919, IV, 801).

Die **Reinheitsprüfung** wird ausgeführt, wie für Veronal angegeben worden ist.

### Luminal<sup>1)</sup>.

#### Phenyläthylbarbitursäure.



Weißes, geruchloses, schwach bitter schmeckendes Pulver, in kaltem Wasser sehr schwer, leichter löslich in heißem Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Luminal wird auch von verdünnter Alkalihydroxydlösung gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier sauer, gegen Kongopapier jedoch neutral. Schmelzp. 173 bis 174°.

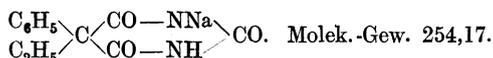
**Erkennungsreaktionen.** Luminal verhält sich gegenüber Millons-Reagens und bei der Kalischmelze wie Veronal. Wird ein Gemisch von 1 ccm n-Natronlauge, 5 ccm Wasser und 0,3 g Luminal ungefähr 1 Minute lang geschüttelt, filtriert und das Filtrat mit Silbernitratlösung oder Quecksilberchloridlösung (1 : 20) (2 ccm) versetzt, so entsteht ein weißer, in Ammoniaklösung löslicher Niederschlag. Bei Zusatz von 5 ccm Quecksilberchloridlösung löst sich der Niederschlag nicht in Ammoniaklösung.

Über mikrochemische Reaktionen des Luminals berichten van Itallie und van der Veen (Pharm. Weekblad 56, 1112; 1919 durch Chem. Centralblatt 1919, IV, 801).

<sup>1)</sup> Name geschützt.

**Reinheitsprüfung.** 0,2 g Luminal sollen sich in 3 ccm einer 10 proz. Natriumcarbonatlösung vollständig und klar lösen. Die Lösung von 0,1 g Luminal in 20 ccm heißem Wasser darf nach Zusatz von Salpetersäure durch Bariumnitratlösung nicht verändert und durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden. 0,2 g Luminal sollen sich in 2 ccm absolutem Alkohol oder 6 ccm Äther vollständig und klar lösen. Beim Erhitzen (Prüfung auf nicht flüchtige Verunreinigungen) soll sich Luminal wie Veronal verhalten.

### Luminal-Natrium.



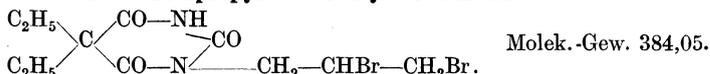
Weißes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier alkalisch.

**Erkennungsreaktionen und Reinheitsprüfung** siehe Luminal. Luminal Natrium kann bei Anwendung von Methylorange als Indikator mit  $\frac{n}{10}$ -Säure titriert werden.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Säure = 0,025417 (log. = 0,40512 — 2) g Luminal-Natrium.

### Diogenal<sup>1)</sup>.

#### N-Dibrompropyl-CC-Diäthylbarbitursäure.



Weißes, krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Schmelzp. 125°. Diogenal enthält 41,6% Brom.

**Erkennungsreaktionen.** Diogenal verhält sich gegenüber Millons-Reagens und bei der Kalischmelze wie Veronal und kann mit Hilfe nachstehender Reaktion vom Veronal und Proponal unterschieden werden. Wird eine Lösung von 0,1 g Diogenal in 3 ccm  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge mit einem Gemisch von 1 ccm 5 proz. Quecksilberchloridlösung und 5 Tropfen Kalilauge (spez. Gew. 1,138 bis 1,140) versetzt, so löst sich das Quecksilberoxyd nicht auf.

Um Brom nachzuweisen, werden 5 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,168 bis 1,172) und 10 ccm Wasser mit 0,2 g Diogenal zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und filtriert; wird das Filtrat mit Chlorwasser versetzt und mit Chloroform geschüttelt, so nimmt letzteres eine braune Farbe an.

Die **Reinheitsprüfung** wird ausgeführt, wie für Veronal beschrieben worden ist.

**Bestimmung des Bromgehaltes.** Die Lösung von 1 g Diogenal in 20 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,168 bis 1,172) wird in einer Nickelschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Abdampfückstand wird geglüht, der Glührückstand in Wasser gelöst, die Lösung auf das Volumen von 100 ccm gebracht und filtriert. 50 ccm des Filtrates werden mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,149 bis 1,152) bis zur stark sauren Reaktion und mit 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung versetzt. Nach Zusatz von 3 ccm

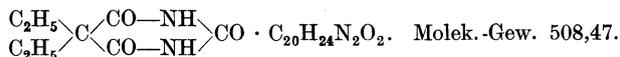
<sup>1)</sup> Name geschützt.

einer kaltgesättigten Ferriammoniumsulfatlösung wird mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung titriert.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,007992 (log. = 0,90266 - 3) g Brom.

### Chineonal<sup>1)</sup>.

Chineonal ist eine chemische Verbindung von Veronal mit Chinin, entsprechend folgender Formel:



Chineonal enthält 36,22% Veronal und 63,78% Chinin.

Weiß, nadelförmige Krystalle, die sich in ca. 400 Teilen Wasser, 8 Teilen Weingeist und 12 Teilen Chloroform lösen. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier schwach alkalisch. Schmelzp. 132°.

**Erkennungsreaktionen.** Eine Mischung von 20 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,109 bis 1,114) und 10 ccm Wasser wird in einem Scheidetrichter mit 1 g Chineonal und 30 ccm Äther geschüttelt und hierauf die wässrige Flüssigkeit von der ätherischen Lösung getrennt. Wird 1 ccm der blau fluoreszierenden, wässrigen Flüssigkeit mit 10 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ccm Chlorwasser mit Ammoniaklösung im Überschuß versetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine tiefgrüne Farbe an. Der nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand gibt die Reaktionen des Veronals.

Die **Reinheitsprüfung** wird ausgeführt, wie bei Veronal angegeben worden ist.

**Bestimmung des Gehaltes von Chinin und Veronal.** Die Lösung von 0,5 g Chineonal in 30 ccm Äther wird in einem Scheidetrichter mit 5 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,168 bis 1,172) geschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde, wird letztere nochmals mit 20 ccm Äther geschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden eingedampft. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst und die Lösung unter Anwendung von Lackmoid als Indikator mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure titriert. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure = 0,032431 (log. = 0,51096 - 2) g Chinin.

Die wässrige Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und dreimal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden in einem gewogenen Kölbchen verdampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

## p) Wismutpräparate<sup>2)</sup>.

### Basisches Wismutnitrat.

#### Bismutum subnitricum.

Weißes, mikrokristallinisches Pulver von schwankendem Wismutgehalt. Deutsches Arzneibuch V. und Brit. Pharm. 1914 verlangen 70,8 bis 73,5% Wismut, entsprechend 79 bis 82%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Pharm. U.

<sup>1)</sup> Name geschützt.

<sup>2)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr.

S. P. IX schreibt einen Mindestgehalt von 79%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  vor. Nach dem Cod. Med. Gall. 1908 soll der Glührückstand 76 bis 77% betragen.

**Untersuchung.** Nach dem Deutschen Arzneibuch V. wird auf Carbonat, Blei-, Kupfer-, Calcium- und Alkalisalze (Verfälschungen durch Schwerspat, Gips usw.) in folgender Weise geprüft: 0,5 g basisches Wismutnitrat sollen sich in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (15 proz.) ohne Gasentwicklung klar lösen. Die Hälfte dieser Lösung soll nach Zusatz von Ammoniaklösung ein farbloses Filtrat geben. In der anderen Hälfte der Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser das Wismut durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt; die vom Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit darf nach dem Verdampfen höchstens 4 mg Rückstand hinterlassen. Frerichs und Rick (Apoth.-Ztg. 28, 929; 1913) empfehlen zum Nachweis von Alkalien folgende vereinfachte Prüfung: 0,5 g basisches Wismut werden mit 5 ccm Wasser angeschüttelt, dann fügt man 5 ccm Ammoniumsulfidlösung und nach tüchtigem Durchschütteln allmählich 10 ccm verdünnte Essigsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und filtriert. 10 ccm des Filtrats werden verdampft, der Rückstand wird nach Zusatz von 1 Tropfen Schwefelsäure geglüht. Glührückstand höchstens 4 mg.

Auf Ammoniumsalze wird durch Erwärmen mit Natronlauge geprüft.

Für den Nachweis von Chlorid und Sulfat schreibt das Deutsche Arzneibuch V. folgende Prüfung vor: 0,5 g basisches Wismutnitrat sollen sich klar in 5 ccm Salpetersäure (25 proz.) lösen. Die Hälfte dieser Lösung darf durch 0,5 ccm Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden. Wird die andere Hälfte mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit 0,5 ccm Bariumnitratlösung versetzt, so darf keine Trübung entstehen.

Um Arsen nachzuweisen, wird nach dem Deutschen Arzneibuch V. 1 g basisches Wismutnitrat geglüht, bis sich keine gelbroten Dämpfe mehr entwickeln, der Rückstand nach dem Erkalten zerrieben, in wenig Salzsäure gelöst und die Lösung mit 2 Raumteilen Zinnchlorürlösung versetzt. Innerhalb einer Stunde darf die Mischung keine dunklere Färbung annehmen. Brit. Pharm. 1914 verlangt, daß das Präparat nicht mehr als 2 Teile Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) in 1 000 000 Teilen enthalten darf und läßt in folgender Weise prüfen (Quantitativer Limit-Test for arsenic): 5 g basisches Wismut werden in einer Porzellanschale mit 2 ccm Schwefelsäure bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten werden 5 ccm Wasser zugefügt. Es wird nochmals erhitzt bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen und der erkaltete Rückstand in 10 ccm zinnchlorürhaltiger Salzsäure und 20 ccm Wasser gelöst. Von dieser Lösung werden 20 ccm abdestilliert. Das Destillat wird zwecks Oxydation etwa vorhandener schwefliger Säure mit wenig Bromlösung versetzt, der Bromüberschuß durch einige Tropfen Zinnchlorürlösung entfernt und hierauf mit 40 ccm heißem Wasser verdünnt. Mit der auf diese Weise erhaltenen Lösung wird der auf S. 1182 beschriebene General Test ausgeführt. Bezüglich der Zusammensetzung und Prüfung der Reagenzien,

welche für den Limit-Test for Arsenic erforderlich sind, wird auf S. 1181 verwiesen.

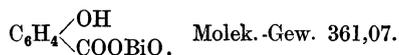
Brit. Pharm. 1914 läßt auch auf Selen und Tellur prüfen und zwar in folgender Weise. Man löst basisches Wismutnitrat in Salpetersäure, fügt Natriumchlorid- oder Ammoniumchloridlösung hinzu und verdünnt reichlich mit Wasser. Das Filtrat von dem Niederschlag wird mit einem Überschuß von wässriger Natriumsulfidlösung versetzt. Nach 12 Stunden darf weder eine Färbung noch Fällung wahrnehmbar sein.

**Gehaltsbestimmung** (nach Deutsches Arzneibuch V). Basisches Wismutnitrat soll beim Glühen 79 bis 82% Wismutoxyd hinterlassen.

Über die Bestimmung von Salpetersäure in basischem Wismutnitrat siehe Luce, Pharm. Centralh. 61, 370; 1920.

### Basisches Wismutsalicylat.

#### Bismutum subsalicylicum.



Weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches nach dem Deutschen Arzneibuch V mindestens 56,4% Wismut = 62,9%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  enthalten soll.

Nach dem Deutschen Arzneibuch V wird auf Sulfat, Chlorid, Blei-, Kupfer- und Alkalisalze in folgender Weise untersucht: 2 g basisches Wismutsalicylat werden verascht, der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 40 ccm verdünnt. In 5 ccm dieser Lösung werden mit Silbernitrat-, Bariumnitratlösung und verdünnter Schwefelsäure geprüft. 10 ccm der Lösung werden nach dem Ausfällen des Wismuts auf Alkalisalze geprüft, wie für basisches Wismutnitrat (S. 1071) vorgeschrieben wurde.

Nachweis von Nitrat. Wird ein Gemisch von 0,5 g basisches Wismutsalicylat, 0,5 g Zinkfeile und 0,5 g Eisenpulver mit 5 ccm Natronlauge erwärmt, so darf sich Ammoniak nicht entwickeln (Deutsches Arzneibuch V). Frerichs und Rick (Apoth.-Ztg. 28, 929; 1913) geben die folgende, einfachere Prüfung auf Nitrat an: 0,5 g basisches Wismutsalicylat werden mit ca. 3 ccm Schwefelsäure versetzt; es darf keine Färbung auftreten. Salpetersäure würde eine Gelb- oder Rotfärbung infolge Bildung von Nitroverbindungen der Salicylsäure hervorrufen.

Prüfung auf freie Salicylsäure nach Deutsches Arzneibuch V. 5 ccm Wasser werden mit 0,5 g basischem Wismutsalicylat geschüttelt und filtriert. Das Filtrat darf Lackmuspapier nicht röten. Brit. Pharm. 1914 verlangt, daß das Filtrat nach dem Schütteln von 50 ccm Äther mit 5 g basischem Wismutsalicylat nicht mehr als 0,005 g Abdampfrückstand hinterlassen darf.

Arsen. Nach dem Deutschen Arzneibuch V darf eine Mischung von 1 g basischem Wismutsalicylat und 3 ccm Zinnchlorürlösung innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen. Brit. Pharm. 1914 verlangt, daß das Präparat nicht mehr als 2 Teile Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )

in 1 000 000 Teilen enthalten darf und läßt in folgender Weise prüfen (Quant. Limit-Test for Arsenic): Eine Mischung von 5 g basischem Wismutsalicylat, 1 g Calciumhydroxyd und 5 ccm Wasser wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und geglüht. Der Rückstand wird in 20 ccm bromhaltiger Salzsäure und 10 ccm Wasser gelöst und die Lösung zwecks Entfernung des Bromüberschusses mit einer genügenden Menge Zinnchlorürlösung versetzt.

Von dieser Lösung werden 20 ccm abdestilliert. Das Destillat wird mit 40 ccm heißem Wasser verdünnt und mit 3 Tropfen Zinnchlorürlösung versetzt. Mit der auf diese Weise erhaltenen Lösung wird der auf S. 1182 beschriebene General Test ausgeführt. Bezüglich der Zusammensetzung und Prüfung der Reagenzien, welche für den Limit-Test for Arsenic erforderlich sind, wird auf S. 1181 verwiesen.

Prüfung auf Selen und Tellur siehe unter basisches Wismutnitrat (S. 1072).

**Gehaltsbestimmung** (nach Deutsches Arzneibuch V). 0,5 g basisches Wismutsalicylat werden verascht. Der Rückstand wird in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Trockenrückstand geglüht. Es müssen mindestens 0,315 g Wismutoxyd zurückbleiben, entsprechend 56,4% Wismut.

### Basisches Wismutgallat.

**Dermatol<sup>1)</sup>. Bismutum subgallicum.**

$C_6H_2(OH)_3 \cdot COOBi(OH)_2$ . Molek.-Gew. 411,09.

Basisches Wismutgallat ist ein citronengelbes, amorphes Pulver, welches in Wasser, Weingeist und Äther unlöslich ist und nach dem Deutschen Arzneibuch V mindestens 46,6% Wismut enthalten soll.

Nach dem Deutschen Arzneibuch V. wird auf Sulfat, Chlorid, Blei- und Kupfersalze, ferner auf Nitrat und Arsen in der gleichen Weise geprüft, wie für basisches Wismutsalicylat S. 1072 angegeben wurde.

Nachweis freier Gallussäure nach Deutsches Arzneibuch V. Man schüttelt 1 g basisches Wismutgallat mit 10 ccm Weingeist, filtriert und verdampft das Filtrat. Zulässig ist höchstens 1 mg Rückstand.

Die **Gehaltsbestimmung** erfolgt durch sehr vorsichtiges Verbrennen von 0,5 g basischem Wismutgallat, Lösen des Glührückstandes in wenig Salpetersäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Glühen des Abdampfückstandes. Das Gewicht des Glührückstandes muß mindestens 0,26 g betragen, entsprechend einem Mindestgehalt von 46,6% Wismut.

### Basisches Wismutcarbonat.

**Bismutum subcarbonicum.**

Weißes oder gelblichweißes, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Das Präparat ist nach dem Deutschen Arzneibuch V nicht offizinell, ist aber im Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch 1916, 4. Ausgabe, enthalten. Nach letzterem wird ein Mindest-

<sup>1)</sup> Name geschützt.

gehalt an Wismut von 80,1%, entsprechend 89,3%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , gefordert. Brit. Pharm. 1914 gibt die Formel  $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$  an und verlangt, daß das Präparat 89 bis 91%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nach dem Glühen hinterlassen soll.

**Untersuchung.** Nach dem Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch wird basisches Wismutcarbonat auf Chlorid, Sulfat, Kupfer-, Alkali- und Ammoniumsalze nach dem Lösen in Salpetersäure in analoger Weise geprüft, wie für basisches Wismutnitrat vom Deutschen Arzneibuch V (siehe S. 1071) vorgeschrieben ist. Brit. Pharm. 1914 begrenzt den Gehalt an Alkalicarbonaten und schreibt vor, daß der mit siedendem Wasser bereitete Auszug von 5 g zur Neutralisation nicht mehr als 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure verbrauchen darf.

**Prüfung auf Nitrat.** Nach der Vorschrift des Ergänzungsbuches darf kein Ammoniak entwickelt werden, wenn eine Mischung von 0,5 g basischem Wismutcarbonat mit 0,5 g Zinkfeile, 0,5 g Eisenpulver und 5 ccm Natronlauge erhitzt wird. E. Merck prüft basisches Wismutcarbonat, welches für Röntgenuntersuchungen bestimmt ist in folgender Weise: Man löst 10 g basisches Wismutcarbonat in der eben hinreichenden Menge Salzsäure auf und neutralisiert nach dem Verdünnen mit Wasser mit stickstofffreier Natronlauge. Nach Zusatz von 3 g Devardascher Legierung wird Natronlauge im Überschuß zugefügt. Von dieser Mischung werden ca.  $\frac{1}{3}$  abdestilliert. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, welche 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure enthält. Der Überschuß von Salzsäure wird mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge und Methylorange zurücktitriert. Zur Neutralisation des Ammoniaks sollen nicht mehr als 1,5 bis 1,6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure erforderlich sein. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure entspricht 0,006302 g Salpetersäure. Brit. Pharm. 1914 läßt colorimetrisch auf Nitrat in folgender Weise prüfen: 0,02 g basisches Wismutcarbonat werden mit 5 Tropfen Phenoldisulfosäure<sup>1)</sup> gemischt, und nach 5 Minuten 10 ccm Ammoniaklösung zugesetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Die Farbe des Filtrates darf nicht intensiver sein, als die einer Lösung, welche durch Behandlung von 0,00013 g Kaliumnitrat in der angegebenen Weise erhalten wird.

Auf Selen und Tellur wird nach der Brit. Pharm. 1914 in der gleichen Weise geprüft, wie bei basischem Wismutnitrat (siehe S. 1072) angegeben wurde.

**Arsen.** Nach der Vorschrift des Ergänzungsbuches zum Deutschen Arzneibuch wird 1 g geglüht, der Rückstand nach dem Erkalten zerrieben, in wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung mit der doppelten Raummenge Zinnchlorürlösung versetzt. Innerhalb einer Stunde darf die Mischung keine dunklere Färbung annehmen. E. Merck prüft unter Anwendung von 1 g basischem Wismutcarbonat nach der Methode von Sanger und Black (siehe Bd. I, S. 850). Brit. Pharm. 1914 verlangt, daß das Präparat nicht mehr als 2 Teile Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) in 1 000 000 Teilen enthalten darf und läßt in folgender Weise prüfen: 5 g basisches Wismutcarbonat werden in 20 ccm bromhaltiger Salzsäure und 5 ccm

<sup>1)</sup> Wird erhalten durch 6stündiges Erhitzen von 3 g Phenol mit 20 ccm Schwefelsäure im Wasserbade.

Wasser gelöst. Nachdem der Bromüberschuß durch einige Tropfen Zinnchlorürlösung entfernt worden ist, werden 18 ccm abdestilliert. Das Destillat wird mit 40 ccm heißem Wasser verdünnt und mit 3 Tropfen Zinnchlorürlösung versetzt. Mit der auf diese Weise erhaltenen Lösung wird der auf S. 1182 beschriebene General Test ausgeführt. Bezüglich der Zusammensetzung und Prüfung der Reagenzien, welche für den Limit-Test for Arsenic erforderlich sind, wird auf S. 1181 verwiesen.

**Gehaltsbestimmung** (nach dem Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch). 1 g basisches Wismutcarbonat soll nach dem Glühen mindestens 0,9 g Wismutoxyd hinterlassen.

### Tribromphenolwismut.

#### Xeroform<sup>1)</sup>. Bismutum tribromphenylicum.

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O})_2\text{OH} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Molek.-Gewicht 1348,62.

Citronengelbes, beinahe geruchloses, feines Pulver, in Wasser, Weingeist, Äther und Chloroform unlöslich.

**Erkennung.** Wird Tribromphenolwismut mit 5% Natronlauge gekocht und die Lösung nach dem Filtrieren mit Salzsäure angesäuert, so erfolgt Abscheidung eines flockigen Niederschlages, welcher nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei ca. 93° schmilzt.

**Untersuchung.** Freies Tribromphenol. 0,5 g Tribromphenolwismut werden mit 5 ccm Weingeist geschüttelt und filtriert; 1 ccm des Filtrats darf nach dem Verdünnen mit 15 ccm Wasser weder eine Trübung noch eine flockige Ausscheidung zeigen.

Basisches Wismutgallat. Wird 1 g Tribromphenolwismut mit 10 ccm Natronlauge geschüttelt, so darf sich die Natronlauge nicht färben.

Auf Arsen wird in der gleichen Weise geprüft, wie für basisches Wismutnitrat vom Deutschen Arzneibuch V. (siehe S. 1071) vorgeschrieben ist.

**Bestimmung des Wismutgehaltes** nach Schlenk (Pharm. Ztg. 54, 538; 1909). Die allgemein gebräuchliche Methode zur Bestimmung des Wismuts in dessen organischen Salzen (Veraschen, Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure, Verdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes) ist bei halogenhaltigen Verbindungen nicht anwendbar, da sich dabei Wismut verflüchtigt. Eine brauchbare einfache Methode ist die folgende: 1 bis 2 g Tribromphenolwismut werden mit ca. 20 ccm 10 proz. Natronlauge unter Umrühren bis zum Sieden und Abscheidung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  erhitzt. Dann verdünnt man mit Wasser, dekantiert durch ein Filter vom Niederschlag ab und behandelt diesen noch einige Male mit kleinen Mengen verdünnter, heißer Natronlauge, bis sich aus dem Filtrat durch Zusatz von Salzsäure kein Tribromphenol mehr ausscheidet. Man spült den Niederschlag auf das Filter, wäscht ihn mit heißem Wasser gut aus und verascht Filter samt Niederschlag im Porzellantiegel. Nach dem Erkalten befeuchtet man das Oxyd mit

<sup>1)</sup> Name geschützt.

Salpetersäure, verdampft zur Trockne und glüht den Rückstand. Auf diese Weise werden durchschnittlich 50%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  erhalten, während nach der angegebenen Formel 51,6%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  verlangt werden.

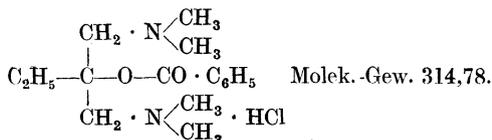
**Bestimmung des Tribromphenolgehaltes nach Kollo** (Pharmaz. Post 43, 41; 1910 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 202; 1911). Man schüttelt 2 g Tribromphenolwismut mit 20 bis 25 ccm Wasser an, fügt 10 ccm n-Kalilauge zu und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis sich das entstandene Wismutoxyd vollständig abgeschieden hat. Nach dem Erkalten füllt man auf 100 ccm auf und läßt absetzen. 50 ccm der klaren Lösung titriert man unter stetem Umschwenken bei Anwendung von Phenolphthalein mit n-Salzsäure. Die gebundene Menge n-Kalilauge multipliziert man mit 0,331 und erhält so den Gehalt an Tribromphenol.

Über die Bestimmung des Wismut- und des Tribromphenolgehaltes siehe auch Rydén (Svensk Farm. Tidskrift 23, 394; 1919 durch Apoth.-Ztg. 36, 63; 1921).

### q) Synthetische Arzneimittel für Lokalanästhesie<sup>1)</sup>.

#### Alypin<sup>2)</sup>.

**Monochlorhydrat des Benzoyl-1, 3-Tetramethyldiamido-2-äthylisopropylalkohols.**



Weißes, krystallinisches Pulver, welches sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther löst. Das bei 100° getrocknete Präparat schmilzt bei 169°. Die wässerige Lösung hat einen bitteren Geschmack und ruft auf der Zunge vorübergehende Unempfindlichkeit hervor.

**Erkennungsproben.** Werden 0,2 g Alypin mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und einigen Tropfen Alkohol einige Minuten auf ca. 100° erwärmt und dann vorsichtig mit 5 ccm Wasser gemischt, so tritt der Geruch nach Benzoesäureäthylester auf. Beim Erkalten scheiden sich reichlich Krystalle ab, die in Alkohol löslich sind.

In der wässerigen Lösung (1 : 100) entsteht nach Zusatz von Quecksilberchlorid- oder Kaliumjodidlösung (10 proz.) ein weißer Niederschlag; durch Pikrinsäure wird eine citronengelbe Fällung hervorgerufen. Lösungen von Cocain und Stovain werden durch Kaliumjodidlösung nicht verändert.

Wird die wässerige Lösung (0,1 : 5) mit 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so entsteht eine violette, krystallinische Fällung, die sich bald unter Braunfärbung zersetzt.

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr.

<sup>2)</sup> Nach den Angaben der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld.

Kaliumbichromatlösung (5 Tropfen einer 5proz. Lösung) erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher in Salzsäure löslich ist. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich Alypin von Cocain und Stovain, deren Lösungen durch Kaliumbichromatlösung nicht verändert werden. Über weitere Unterscheidungsproben des Alypins von Cocain und Stovain siehe Zernik (Pharmaz. Centralhalle 48, 598; 1907).

**Reinheitsprüfung.** 1 ccm Alypinlösung darf durch 5 ccm einer frisch bereiteten gesättigten Natriumbicarbonatlösung nicht verändert werden. Stovainlösung gibt weiße Trübung und in Cocainlösung erfolgt allmähliche Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages.

Wenn 5 ccm Alypinlösung mit 5 Tropfen Chromsäurelösung (3proz.) versetzt werden, darf keine Veränderung eintreten.

In konz. Schwefelsäure und Salpetersäure soll sich Alypin farblos lösen.

0,1 g Alypin soll nach dem Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

### Anästhesin<sup>1)</sup>.

#### p-Amidobenzoensäureäthylester.



Weißes, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in siedendem, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist. Die wässrige Lösung verändert Lackmuspapier nicht, schmeckt schwach bitter und ruft auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. Schmelzp. 90 bis 91°.

**Erkennungsproben.** Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird Anästhesin gespalten in p-Amidobenzoensäure und Äthylalkohol, welcher durch die Jodoformprobe nachgewiesen werden kann.

Versetzt man die Lösung von 0,1 g Anästhesin in 2 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnte Salzsäure mit 3 Tropfen Natriumnitritlösung und dann mit 2 Tropfen einer Lösung von 0,01 g  $\beta$ -Naphthol in 5 ccm verdünnter Natronlauge, so entsteht eine dunkelorange Färbung.

**Reinheitsprüfung.** Die alkoholische Lösung (1 : 10), mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Auf Schwermetalle (salzsaure Lösung 1 : 10), Arsen (1 g) und auf Verbrennungsrückstand wird geprüft, wie bei Novocain (S. 1079) angegeben ist.

Das p-phenolsulfosaure Salz des Anästhesins findet unter dem Namen  
Subcutin

medizinische Verwendung. Es ist ein weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in etwa 25 Teilen Wasser löst. Schmelzp. 195°. Als Erkennungsprobe dient die citronengelbe Färbung, welche Subcutin auf Coniferenholz oder auf Papier mit Holzschliff hervorruft.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

**Eucaïn  $\beta$ .****Trimethylbenzoylperidinhydrochlorid.**

$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{HCl}$ . Molek.-Gew. 283,72.

Weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in 30 Teilen Wasser löst; diese Lösung verändert Lackmuspapier nicht. Eucaïn ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Das Präparat schmilzt unter Zersetzung bei 268°.

**Erkennungsprobe.** Nach dem Deutschen Arzneibuch V soll der Geruch nach Benzoesäuremethylester bemerkbar sein, wenn die Lösung von 0,1 g Eucaïn in 1 ccm Schwefelsäure 5 Minuten lang auf etwa 100° erwärmt und hierauf vorsichtig mit 2 ccm Wasser versetzt wird. Düsterbehn (Apoth.-Ztg. **26**, 22; 1911) stellte jedoch fest, daß die Bildung von Benzoesäuremethylester, welche für Eucaïn  $\alpha$  charakteristisch ist, bei Eucaïn  $\beta$  nicht eintritt. Hingegen tritt die Abspaltung von Benzoesäure auch beim Eucaïn  $\beta$  ein.

Über mikrochemische Reaktionen des  $\beta$ -Eucaïns siehe Stephenson (Amer. Journ. Assoc. **10**, 174; 1921, Referat in Pharm. Zentralh. **62**, 531; 1921).

**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Eucaïn  $\beta$  soll sich in 1 ccm Schwefelsäure farblos lösen.

Wird 1 Tropfen der wässerigen Lösung (1 : 100) mit 1 Tropfen Quecksilberchloridlösung versetzt, so darf kein Niederschlag entstehen (Cocain).

Weitere Angaben über die Unterscheidung von Cocain, Eucaïn  $\alpha$  und Eucaïn  $\beta$  siehe Parsons (Pharmaz. Centralhalle **43**, 291; 1902), Candussio (Chem. Centralblatt **1908**, II, 1749 und **1909**, II, 1900) Saporetti (Chem. Centralblatt **1909**, II, 1015). Nach den Angaben des letzteren gibt Eucaïn  $\beta$  mit Bromwasser einen gelben, in der Wärme teilweise löslichen Niederschlag; beim Aufkochen entsteht ein weißer, bromhaltiger Niederschlag.  $\alpha$ -Eucaïn hingegen erzeugt einen gelben, in der Wärme und beim Kochen vollständig löslichen Niederschlag. Ähnlich dem Eucaïn  $\alpha$  verhalten sich Cocain, Novocain und Alypin.

**Novocain<sup>1)</sup>.****p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanolhydrochlorid.**

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}$ . Molek.-Gew. 272,71.

Farb- und geruchlose Nadelchen von schwach bitterem Geschmack, welche auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervorrufen. Novocain löst sich in 1 Teil Wasser; die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral. Schmelzp. 156°. Die freie Base, welche zwischen 61 und 63° schmilzt, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und warmen fetten Ölen.

**Erkennungsproben.** Novocain gibt die allgemeinen Alkaloidreaktionen; so erzeugt in der wässerigen Lösung Quecksilberchloridlösung

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

einen weißen, Jodlösung einen braunen und Pikrinsäurelösung einen gelben Niederschlag. Durch Alkalien wird die Base gefällt, welche in Alkohol und Äther mit stark alkalischer Reaktion löslich ist. Wie Cocain gibt Novocain die Schellsche Probe; eine Mischung von etwa gleichen Teilen Novocain und Quecksilberchlorür färbt sich beim Befuchten mit verdünntem Alkohol schwarz. Die folgenden Proben ermöglichen die Unterscheidung des Novocains vom Cocain. Wird eine Lösung von 0,1 g Novocain in 5 ccm Wasser mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure und 2 Tropfen Natriumnitritlösung und hierauf mit 2 Tropfen alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung versetzt, so entsteht ein scharlachroter Niederschlag. Mischt man eine Lösung von 0,1 g Novocain in 5 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure mit 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung, so verschwindet die violette Farbe sofort.

Über den mikrochemischen Nachweis von Novocain mit Di- und Trinitrobenzoesäure siehe Grutterink (Zeitschr. f. analyt. Chemie 51, 175; 1912).

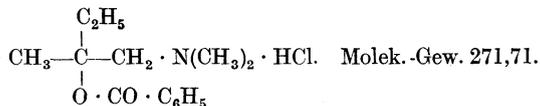
**Reinheitsprüfung.** 0,1 g Novocain soll sich in je 1 ccm Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Färbung auflösen. Die wässrige Lösung (1 : 10) darf blaues Lackmuspapier nicht oder kaum bemerkbar röten und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Eine Lösung von 0,1 g Novocain in 1 ccm Salzsäure (7proz.) und 5 ccm Wasser nach Gutzeit auf Arsen geprüft, darf innerhalb 2 Stunden keine Arsenreaktion geben.

0,1 g Novocain soll nach dem Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

### Stovain.

#### Benzoyläthylidimethylamidopropanolhydrochlorid.



Weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in 2 Teilen Wasser und in 70 Teilen absolutem Alkohol löst. In Äther ist Stovain fast unlöslich. Die wässrige Lösung rötet Lackmuspapier und ruft auf der Zunge vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. Schmelzp. 175°.

**Erkennungsproben** (siehe Zernik, Apoth.-Zeitg. 20, 174; 1905). Charakteristisch für Stovain ist folgende Reaktion: Werden 0,5 g Stovain mit 1 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Salpetersäure und Salzsäure auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, so hinterbleibt ein farbloser, stechend riechender Sirup; fügt man nun 1 ccm alkoholische Kalilauge hinzu und dampft abermals vorsichtig ein, so tritt ein an Fruchtäther erinnernder Geruch auf. Nach dem völligen Verdunsten des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser scheiden sich ölige Tröpfchen aus. Cocain gibt bei der gleichen Behandlungsweise den Geruch nach Benzoesäureäthylester.

Die gebräuchlichen Alkaloidreagenzien erzeugen mit Stovain Fällungen. In der wässrigen Lösung (1 : 100) ruft Quecksilberchlorid-

lösung eine weiße Trübung hervor; die Flüssigkeit klärt sich bald unter Abscheidung öligler Tröpfchen. Bei Cocain entsteht aus der anfangs eintretenden Trübung allmählich ein weißer Niederschlag.

Jodlösung, Jodjodkaliumlösung und Kaliumwismutjodidlösung bewirken zunächst rotbraune Trübung, dann Abscheidung schwarzbrauner, öligler Tröpfchen. Cocain gibt gelbbraune Trübung, aus der sich rotbraune, harzige Massen abscheiden.

Zum Unterschied von Cocain gibt Stovain nicht den Geruch nach Benzoessäureäthylester, wenn 0,05 g Substanz mit 1 ccm alkoholischer Kalilauge erwärmt werden.

Folgende Proben geben sowohl Stovain wie Cocain:

Wird 0,1 g Stovain mit 1 ccm konz. Schwefelsäure 5 Minuten lang auf etwa 100° erwärmt, so macht sich nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm Wasser der Geruch nach Benzoessäureäthylester bemerkbar; beim Erkalten findet reichliche Ausscheidung von Krystallen statt, die beim Hinzufügen von 2 ccm Weingeist wieder verschwinden.

Ein Gemisch von gleichen Teilen Stovain und Kalomel färbt sich beim Befeuchten mit verdünntem Alkohol schwarz.

Für den mikrochemischen Nachweis von Stovain- und Cocainlösungen schlägt Denigès (Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux 1917, Nr. 4, durch Pharmaz. Centralhalle 60, 605; 1919) als brauchbare Reagenzien vor: Goldchloridlösung (10 proz.), Pikrinsäurelösung (1 proz.) und Platinchloridlösung (5 proz.). Mit Pikrinsäurelösung gibt  $\frac{1}{2}$ - bis 1 proz. Stovainlösung schöne gelbe Krystalle,  $\frac{1}{2}$ - bis 1 proz. Cocainhydrochloridlösung hingegen einen amorphen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Stovain soll sich in Schwefelsäure und Salpetersäure farblos lösen. Nach dem Verbrennen darf Stovain höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen.

## r) Verschiedene pharmazeutische Präparate<sup>1)</sup>.

### Acetanilid.

#### Antifebrin.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Molek.-Gew. 135,12.

Acetanilid besteht aus farblosen, glänzenden Tafeln oder Krystallblättchen, die sich in 230 Teilen kaltem und etwa 22 Teilen siedendem Wasser, in 3,5 Teilen Alkohol, in 50 Teilen Äther und in 8 Teilen Chloroform zu neutral reagierenden Flüssigkeiten lösen. Es ist geruchlos und von schwach brennendem Geschmack. Acetanilid schmilzt bei 113 bis 114° und siedet bei 295°.

**Erkennungsproben.** Erhitzt man Acetanilid mit Kalilauge und gibt einige Tropfen Chloroform zu, so tritt sofort der Geruch nach Isonitril auf. Erhält man 0,1 g Acetanilid mit 2 ccm Salzsäure etwa eine halbe Minute lang in gelindem Sieden, fügt dann 2 ccm 5 proz. wässrige Phenollösung und genügend Chlorkalklösung zu, so tritt eine rötlich-

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr mit Benutzung der in der VI. Auflage von Dr. J. Meßner besorgten Bearbeitung.

violette Trübung ein, die auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit einer indigoblauen Lösung Platz macht. (Identitätsreaktionen für Acetanilid siehe: Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 666; 1888; **28**, 103, 354, 709, 711; 1889; **52**, 121; 1913; Pharmaz. Centralhalle **30**, 241, 663; **32**, 41; Pharmaz. Ztg. 1898, S. 546; Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl., 1916, 457.)

**Mikrochemischer Nachweis.** Siehe Tunmann (Apoth.-Ztg. **32**, 291; 1917). Krystallfällungen mit Jodwasserstoffsäure oder Brombromkalium. Siehe ferner Mayrhofer (Zeitschr. d. Allgem. österr. Apoth.-Ver. **56**, 39; 1918).

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 1 g Acetanilid darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

Fremde organische Stoffe: 0,2 g Acetanilid müssen sich beim Schütteln mit 2 ccm Schwefelsäure in dieser ohne Färbung auflösen. Diese Lösung darf sich auf Zusatz von Salpetersäure nicht gelb färben (Phenacetin). Die kaltgesättigte, wässrige Lösung des Acetanilids darf sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung nicht färben (Anilinsalze geben eine grünschwarze, Antipyrin eine rote, Salipyrin eine violette, Thallin eine grüne Färbung).

Freies Anilin, Staub, harzige Stoffe, Acetoluide lassen sich auf folgende Art nachweisen: Versetzt man eine siedend heiße Lösung von 1 g Acetanilid in 30 ccm Wasser mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so muß diese Lösung mindestens 5 Minuten lang rosa gefärbt bleiben und darf sich auch bei erneutem Aufkochen nicht entfärben oder trüben. (An die Handelsware kann man diese strenge Anforderung nicht immer stellen. Das zu dieser Probe verwendete Reagensglas ist vorher auf das peinlichste zu reinigen.)

Freie Essigsäure: Die kaltgesättigte, wässrige Lösung des Acetanilids darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

(Über die Prüfung und Wertbestimmung des Acetanilids siehe auch Pharmaz. Ztg. 1890, 306.)

Eine Methode zur Bestimmung von Acetanilid ist von Atherton Seidell (Zeitschr. f. analyt. Chemie **50**, 321; 1911) angegeben worden, die auf der Bildung von Anilintribromid beruht.

Anmerkung. Bestimmung von Acetanilid in pharmazeutischen Präparaten siehe Turner und Vanderkleed (Chem.-Ztg. **31**, Rep. 282; 1907), Seidel (ebd. Rep. 446 und **33**, Rep. 320; 1909).

## Äthyläther.

### Äther.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Molek.-Gew. 74,10.

Äthyläther ist eine farblose, leicht bewegliche und leicht entzündbare Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, welche sich in Alkohol, fetten und ätherischen Ölen in jedem Verhältnis löst. In Wasser ist Äther wenig löslich; nach Herz (Ber. **31**, 2671; 1898) lösen 1000 ccm Wasser von 22° 81,1 ccm Äther. 1000 ccm Äther lösen 29,3 ccm Wasser. Das spez. Gewicht des reinsten Äthers ist 0,720, das der verschiedenen Handelssorten schwankt je nach dem Wasser-

und Alkoholgehalt zwischen 0,722 und 0,735. Mit Luft bilden Ätherdämpfe explosive Gemenge.

Reinster Äther siedet bei 760 mm zwischen 34 und 35°. Nach Frerichs (Apoth.-Ztg. 28, 628; 1913) zwischen 34,2 und 34,3°. Durch einen Gehalt an Alkohol wird der Siedepunkt um 0,2° für 1 ccm Alkohol auf 100 ccm Äther erhöht. Die Bestimmung des Siedepunktes kann zur Feststellung dienen, ob der zur Untersuchung vorliegende Äther aus reinem Alkohol oder aus vergälltem Branntwein (Brennsprit) hergestellt worden ist, da aus dem, als Vergällungsmittel neben Pyridinbasen zugesetztem, rohen Holzgeist zusammen mit dem Äthylalkohol Methyläthyläther entsteht, der den Siedepunkt des Äthers erheblich erniedrigt. Während Äther pro narcosi Merck und Schering nach den Untersuchungen Frerichs bei 34,2 bis 34,3° sieden, zeigten eine Anzahl anderer Ätherproben erheblich niedrigere Siedepunkte (32,7 bis 33,9°). Zur Bestimmung des Siedepunktes verwendet Frerichs den nebenstehend abgebildeten Apparat, welcher von der Firma Gerhardt in Bonn bezogen werden kann (Fig. 2).



Fig. 2.  
Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes.

Man bringt in den Apparat 100 ccm Äther (bis zur Marke), befestigt in *a* das Thermometer, so daß sich das Quecksilbergefäß ungefähr an der durch das  $\times$  bezeichneten Stelle befindet. Auf die Öffnung *b* wird ein Rückflußkühler gesetzt. Der Apparat wird dann im Luftbade erwärmt. Wenn der Äther aus dem Rückflußkühler lebhaft zurücktropft, zeigt das Thermometer den Siedepunkt an, und zwar dauernd. Mit Hilfe dieses Apparates, den man auch für andere Flüssigkeiten benutzen kann, wird der wirkliche Siedepunkt einer Flüssigkeit bestimmt, während man bei dem Destillationsverfahren in den meisten Fällen eine Siedezone beobachtet.

Beim Destillationsversuch verwende man einen Kahlbaumschen Aufsatz.

**Reinheitsprüfung.** Verdampfungsrückstand: Läßt man 20 ccm Äther in einer Glasschale freiwillig verdunsten, so hinterbleibt ein feuchter Beschlag, der Lackmuspapier weder röten, noch bleichen darf (freie Säuren, schweflige Säure). Der Beschlag muß beim Erwärmen auf dem Wasserbade ohne Rückstand flüchtig sein. Feist (Apoth.-Ztg. 25, 104; 1910) erhielt beim Verdunsten von 100 g einer Ätherprobe einen krystallinischen Rückstand, der sich als Vanillin identifizieren ließ. Aus Versuchen hat sich ergeben, daß das Vanillin aus den Korken stammte, mit denen der Äther in Berührung gekommen war. Es ist daher unzulässig, Aufbewahrungsgefäße von Narkoseäther mit ungeschützten Korkstopfen zu verschließen. Siehe auch Herzog (Apoth.-Ztg. 29, 68; 1914) und Schenk (Apoth.-Ztg. 31, 290; 1916).

**Acidität.** Schüttelt man 20 ccm Äther mit 5 ccm Wasser, so darf letzteres keine saure Reaktion zeigen. Reinstes Äther färbt nach Günther und Thoms (Pharmaz. Centralhalle 35, 94 und 736; 36, 41 und 95) befeuchtetes rotes Lackmuspapier blau (vgl. Wobbe, Apoth.-Ztg. 1903, 458, 465 u. 487).

Wasserstoffsperoxyd, Äthylperoxyd: Schüttelt man 10 ccm Äther mit 1 ccm Jodkaliumlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase, so darf die Jodkaliumlösung und der Äther innerhalb 1 Stunde keinerlei Färbung annehmen. Diese Operation ist unter Ausschluß des direkten Tageslichtes auszuführen und bei Narkoseäther nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches auf 3 Stunden auszudehnen.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Superoxyde stellt man sich in folgender Weise dar: Man erwärmt 0,1 g reine, gepulverte Vanadinsäure im Wasserbade  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und gibt dann 50 ccm Wasser zu. Dieses Reagens ist von gelber Farbe. Schüttelt man 2 ccm desselben mit 20 bis 30 ccm Äther, so färbt es sich bei Anwesenheit von minimalen Spuren von Superoxyden sofort bräunlich bis rotbraun.

Dietze (Apoth.-Ztg. 30, 165; 1915) empfiehlt die von Rogai (Chem. Centralblatt 86, I, 399; 1915) zum Nachweis von Wasserstoffsperoxyd angegebene Reaktion zur Prüfung des Narkoseäthers auf Peroxyde anstatt der Kaliumjodidprobe des Deutschen Arzneibuches, welche eine dreistündige Beobachtungszeit erfordert. Die Prüfung wird in folgender Weise ausgeführt: 5 ccm Narkoseäther werden in einer Glasstöpselflasche mit 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung und 2 Tropfen Ferroammoniumsulfatlösung durchgeschüttelt und sofort gegen eine weiße Unterlage betrachtet. Ist Wasserstoffsperoxyd oder Äthylperoxyd vorhanden, so nimmt der Äther je nach dem Gehalte eine hell- bis blutrote Färbung an. Wichtig ist, daß die Krystalle des Eisensalzes vor dem Auflösen einige Male mit destilliertem Wasser abgespült werden. Die Beurteilung muß sofort erfolgen, da eine später eintretende Färbung auf Oxydation des Ferrosalzes durch Luftsauerstoff beruht. Nach Rogai werden durch diese Reaktion noch 0,0000144 g  $H_2O_2$  angezeigt. Siehe auch Richter, Apoth.-Ztg. 33, 191; 1918.

Aldehyd und Vinylalkohol: Das Deutsche Arzneibuch V. schreibt für Äther, welcher nicht für Narkosezwecke bestimmt ist, folgende Prüfung vor: Läßt man 20 ccm Äther in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase vor Licht geschützt über frisch zerkleinerten, erbsengroßen Stückchen von Kaliumhydroxyd stehen, so darf sich innerhalb einer Stunde weder der Äther, noch das Kaliumhydroxyd färben. Narkoseäther hingegen muß folgender, erheblich verschärften Anforderung genügen: Werden 20 ccm Narkoseäther mit 1 ccm Nebler'schem Reagens wiederholt geschüttelt, so darf keine Färbung oder Trübung, höchstens eine schwache, weiße Opalescenz auftreten.

Über den Nachweis von Formaldehyd in Narkoseäther siehe Maue (Pharmaz. Ztg. 63, 256; 1918) und Guérin (Journ. de Pharm. et de Chim. 1911, II, 492 durch Apoth.-Ztg. 27, 114; 1912).

Fuselöl und fremde Riechstoffe: Filtrierpapier, mit Äther durchfeuchtet, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Aceton: Man schüttelt ein Gemisch von 6 ccm Barytwasser und 6 Tropfen 5proz. Quecksilberchloridlösung mit 20 ccm Äther 1 Minute lang und filtriert die abgeschiedene wäßrige Flüssigkeit. Letztere darf nach Zu-

satz von Schwefelammoniumlösung innerhalb 10 Minuten keine dunkle Färbung annehmen. — Man schüttelt 3 ccm Äther mit 1 ccm einer 5proz. wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und gibt unter Umschütteln allmählich Natriumhypochloritlösung zu. Bei Gegenwart von Aceton färbt sich die ätherische Schicht blau. (Für gewöhnlich sind etwa 4 bis 5 ccm der Hypochloritlösung nötig. Ein großer Überschuß verursacht das Verschwinden der Blaufärbung.)

Nach Frerichs (l. c.) schüttelt man zum Acetonnachweis 100 ccm Äther mit 10 ccm Wasser durch und prüft die eine Hälfte der wässrigen Flüssigkeit nach Zusatz von 15 ccm Wasser mit 10 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung und 6 Tropfen Natronlauge. Eine rötliche oder violette Färbung zeigt Aceton an. Die andere Hälfte wird mit 5 ccm Ammoniaklösung, 1 bis 2 ccm Jodtinktur versetzt und (nötigenfalls unter weiterem Zusatz von Ammoniak) so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit hellgelb und klar geworden ist. Eine beim Erkalten auftretende hellgelbe, krystallinische Ausscheidung von Jodoform zeigt Aceton an. Aceton ist häufig in Äther, welcher aus vergälltem Branntwein hergestellt worden ist, anzutreffen.

Über den Acetonnachweis in Äther siehe auch Guérin (l. c.).

Schwefelverbindungen: Beim Schütteln von 10 ccm Äther mit einem Tropfen Quecksilber darf sich letzteres nicht verändern, und es darf keine schwarze Abscheidung entstehen. Evtl. kann eine Schwarzfärbung auch durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen werden (Pharm. Ztg. 1889, 222).

Alkohol. Wenn der Äther das richtige spez. Gewicht hat, so ist eine Prüfung auf Alkohol nicht nötig. Nach Lieben schüttelt man den Äther mit Wasser aus, versetzt die wässrige Lösung mit Natronlauge und Jodlösung und erwärmt. Bei Anwesenheit von Alkohol tritt Jodoformbildung auf. (Eine Tabelle des spez. Gewichts von Alkohol-Äthermischungen siehe Zeitschr. f. analyt. Chemie 26, 97; 1889.)

Über die Bestimmung von Alkohol in Äther siehe Szeberényi (Zeitschr. f. analyt. Chemie 54, 409; 1915).

Wasser: Beim Schütteln des Äthers mit entwässertem Kupfersulfat darf sich letzteres nicht grün oder blau färben. Noch schärfer ist eine Probe mit metallischem Natrium. Gibt man ein Stückchen Natrium mit frischer Schnittfläche in Äther, so überzieht sich das Metall bei Gegenwart von Wasser mit einem gelblichweißen Überzug von Natriumhydroxyd. Bei einem als „wasserfrei“ bezeichneten Äther darf bei dieser Probe das Metall innerhalb 6 Stunden seinen Glanz nicht verlieren; auch darf nur eine sehr geringe Gasentwicklung stattfinden. Weniger scharf ist folgende Probe: Mit gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff gemischt, darf sich der Äther nicht trüben. (Es sei hier darauf hingewiesen, daß wasserfreier Äther bei öfterem Umfüllen aus der Luft leicht Wasser aufnimmt.)

Über die Bestimmung von kleinen Mengen Alkohol und Wasser in Narkoseäther siehe Mallinckrodt jr. und Alt (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 8, 807; 1916 durch Chem. Centralblatt 88, I, 535; 1917)

und Perkins (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 9, 521; 1917 durch Chem. Centralblatt 89, I, 773; 1918).

Eine Monographie über Narkoseäther liegt von Baskerville und Hamor vor (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 3, Nr. 5 u. 6, Mai u. Juni 1911).

Äthyläther als Vergällungsmittel für Branntwein (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1921, Gesetze und Verordnungen 26). Spez. Gewicht 0,720 bis 0,735. Werden 40 ccm Äther mit 40 ccm Wasser durchgeschüttelt, so soll nach Trennung der Flüssigkeiten die obere Schicht 33 ccm betragen.

Über Äther, welcher zu Explosionen Anlaß gab, siehe Kaßner, Beitrag zur Kenntnis des Äthers (Arch. d. Pharmazie 250, 436; 1912).

### Äthylchlorid.

#### Chloräthyl. Äther chloratus.

$C_2H_5 \cdot Cl$ . Molek.-Gew. 64,51.

Äthylchlorid ist eine klare, farblose, leicht flüchtige, eigenartig riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser wenig, in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löst. Siedep.  $12^\circ$  bis  $12,5^\circ$ . Spez. Gewicht bei  $0^\circ$ : 0,921, bei  $8^\circ$ : 0,918.

Äthylchlorid verbrennt mit grünesäumter Flamme.

**Reinheitsprüfung.** Für die Reinheit des Äthylchlorids ist die Qualität des zur Darstellung verwendeten Alkohols von großer Bedeutung. Äthylchlorid, welches für medizinische Verwendung bestimmt ist, sollte nur aus Alkohol von höchstem Reinheitsgrad hergestellt werden. Wird zur Darstellung denaturierter, methylalkoholhaltiger Spiritus verwendet, so kann das Präparat Methylchlorid enthalten.

Zur Prüfung auf Phosphorverbindungen läßt man 5 ccm Äthylchlorid in einer Glasschale verdunsten. Während des Verdunstens und nach dem Verdunsten darf sich kein knoblauchartiger Geruch bemerkbar machen. Ein Rückstand darf nicht hinterbleiben.

Salzsäure: Schüttelt man 5 ccm Äthylchlorid mit 5 ccm eiskaltem Wasser, so darf nach dem Absetzen das Wasser Lackmuspapier nicht röten und auf Zusatz von einem Tropfen Silbernitratlösung nicht getrübt werden.

Zur Prüfung auf Alkohol gibt das Amerikanische Arzneibuch (Pharm. U. S. P. IX) folgende Vorschrift an: Man schüttelt 10 ccm eiskaltes Wasser mit 10 ccm Äthylchlorid und läßt sodann die über dem Wasser stehende Schicht von Äthylchlorid freiwillig verdampfen. Wird das Schüttelwasser nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumbichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure gekocht, so darf kein Geruch nach Acetaldehyd wahrnehmbar sein und die Flüssigkeit keine grünlische Farbe annehmen.

Um den Gehalt festzustellen, läßt das Britische Arzneibuch 1914 0,4 g Äthylchlorid durch Erhitzen (Wasserbad) mit 10 ccm alkoholischer n-Kalilauge in einer Druckflasche verseifen. Der Überschuß an Lauge wird mit  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure zurücktitriert, wozu nicht mehr als 38,2 ccm

erforderlich sein dürfen. Nach dieser Forderung wird ein Präparat von 99,5%  $C_2H_5 \cdot Cl$  verlangt.

Monographie über Äthylchlorid siehe Baskerville und Hamor (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 5, Nr. 10; 1913).

Äthylchlorid als Vergällungsmittel für Branntwein (Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1921, Gesetze und Verordnungen 26). Spez. Gew. bei 8°: 0,913—0,920.

### Äthylnitrit.

#### Salpetrigsäure-Äthylester.

$C_2H_5 \cdot NO_2$ . Molek.-Gew. 75,06.

Äthylnitrit findet in der Medizin Verwendung als alkoholische Lösung unter der Bezeichnung: Spiritus Aetheris nitrosi — versüßter Salpetergeist. Diese Lösung ist klar, farblos oder gelblich, riecht ätherisch, schmeckt süßlich brennend, ist völlig flüchtig und löst sich in jedem Verhältnis in Wasser. Spez. Gewicht 0,840 bis 0,850.

**Erkennungsprobe.** Mischt man 5 ccm Ferrosulfatlösung mit 5 ccm konz. Schwefelsäure und schichtet auf die heiße Mischung ca. 5 ccm Spiritus Aetheris nitrosi, so tritt an der Berührungsfläche sofort die charakteristische braunschwarze Zone auf.

**Reinheitsprüfung.** Ermittlung des Säuregehaltes. Nach dem Deutschen Arzneibuch V. dürfen 10 ccm Spiritus Aetheris nitrosi nach Zusatz von 0,2 ccm n-Kalilauge Lackmuspapier nicht röten. Der zulässige Höchstgehalt an Säure beträgt demnach 0,148 bis 0,150%, berechnet als Salpetersäure.

Nach Cowley (Pharm. Journ. 36, 255; 1913) kann die Haltbarkeit von Spiritus Aetheris nitrosi durch Zusatz von Glycerin erhöht werden und er schlägt für alle Zubereitungen von Äthylnitrit als Lösungsmittel ein Gemisch von gleichen Teilen Alkohol (90 proz.) und Glycerin vor.

**Gehaltsbestimmung.** Dieselbe kann nach einer der unter Amylnitrit angegebenen Methoden ausgeführt werden. Über die gasvolumetrische Bestimmung siehe auch Frerichs und Mannheim (Arch. d. Pharmazie 256, 115; 1918).

Zu dem Verfahren, welches auf der Reduktion von Kaliumchlorat und Titration des entstandenen Kaliumchlorids mit Silbernitratlösung beruht, siehe Dietze (Pharmaz. Ztg. 56, 445; 1911) und Herting (Pharmaz. Ztg. 56, 423; 1911).

1 ccm  $n/_{10}$ -Silbernitratlösung = 0,0225 (log. = 0,35218 — 2) g  $C_2H_5 \cdot NO_2$ .

### Ameisensäure.

$H \cdot COOH$ . Molek.-Gew. 46,02.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löst. Die wasserfreie Säure siedet bei 100 bis 101° und erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen, welche bei +8,6° schmelzen. Spez. Gewicht derselben bei 15°: 1,2256.

Das Deutsche Arzneibuch verlangt eine verdünnte Säure, welche 24 bis 25% Ameisensäure enthält. Spez. Gewicht bei 15°: 1,061 bis

1,064. 5 ccm derselben sollen bei der Titration 27,6 bis 28,9 ccm n-Kalilauge verbrauchen.

Außer diesen beiden Sorten sind folgende handelsüblich:

50 proz.:	spez. Gewicht	1,120 bis 1,125	= 15,5° Bé
65 proz.:	„	1,153 „ 1,158	= 19° Bé
75 proz.:	„	1,180 „ 1,185	= 22° Bé

Ameisensäure mit einem Gehalt von 77,5%, entsprechend der Formel  $4 \text{H} \cdot \text{COOH} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , siedet bei 107°.

**Erkennungsprobe.** Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zerfällt Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser. Erwärmt man eine wässrige Lösung von Ameisensäure mit Silbernitratlösung, so erfolgt Abscheidung von metallischem Silber; ebenso werden Quecksilber-, Gold- und Platinsalzlösungen reduziert. Löst man gelbes Quecksilberoxyd in wässriger Ameisensäurelösung bis zur Sättigung, so entsteht zunächst eine klare Lösung, welche beim Erhitzen unter Gasentwicklung metallisches Quecksilber abscheidet.

**Prüfung auf Verunreinigungen.** Salzsäure und Schwefelsäure: 10 ccm der wässrigen Lösung (1 : 10) dürfen nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure weder durch Silbernitrat- noch durch Bariumnitratlösung verändert werden.

Oxalsäure: 10 ccm der wässrigen Lösung (1 : 10) dürfen nach dem Übersättigen mit Ammoniaklösung durch Calciumchloridlösung nicht verändert werden.

Essigsäure: Wird eine Lösung von 1 ccm Ameisensäure (25 proz.) in 5 ccm Wasser mit 1,5 g gelbem Quecksilberoxyd im Wasserbade so lange erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und sodann filtriert, so darf das Filtrat nicht sauer reagieren.

Akrolein, Allylalkohol, brenzliche Stoffe: Die mit Natronlauge neutralisierte Ameisensäure darf weder brenzlich noch stechend riechen.

Blei, Kupfer, Eisen: Die mit Wasser verdünnte Ameisensäure (1 : 20) darf nach dem Übersättigen mit Ammoniaklösung durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Nicht flüchtige Verunreinigungen: 5 ccm Ameisensäure dürfen nach dem Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** Auf acidimetrischem Wege ermittelt man den Gehalt durch Titration mit n-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein.

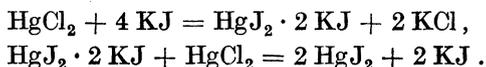
1 ccm n-Natronlauge = 0,046021 (log. = 0,66295 - 2) g Ameisensäure.

Da bei dieser einfachen Titration keine Gewähr geboten ist, daß nur Ameisensäure bestimmt wird, so bedient man sich besser der von Franzen und Greve vorgeschlagenen (Journ. f. prakt. Chemie 80, 383; 1909), resp. der von Franzen und Egger modifizierten Methode (Journ. f. prakt. Chemie 83, 323; 1911). Dieselbe beruht auf der Reduktion von Quecksilberchlorid, entsprechend der Gleichung:



und Wägung des Quecksilberchlorürs. Die Ausführung der modifizierten Methode gestaltet sich folgendermaßen: 0,5 g Ameisensäure werden in Wasser gelöst, mit Natronlauge genau neutralisiert und die Mischung mit Wasser zu 1 l ergänzt. Je 0,5 g Ameisensäure werden mit 50 ccm einer Lösung von 200 g Quecksilberchlorid, 300 g Natriumacetat und 80 g Natriumchlorid in 1 l versetzt. Diese Quecksilberlösung ist anfangs nicht ganz klar, nach zweitägigem Stehen setzt sich die Trübung jedoch in Form eines farblosen Niederschlages zu Boden und man kann die darüberstehende klare Flüssigkeit abgießen; später tritt dann keine Trübung mehr auf. Die Mischung wird nun 3 bis 3 $\frac{1}{2}$  Stunden in ein siedendes Wasserbad gestellt. Schon nach wenigen Minuten beginnt das Quecksilberchlorür sich abzuscheiden und setzt sich nach ca. einer halben Stunde in Form eines teils geballten, teils feinkörnigen, krystallinischen Niederschlages ab. Der Niederschlag wird nunmehr auf einem Gooch'schen Tiegel abgesaugt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, 6 bis 8 Stunden lang im Dampftrockenschrank bei 95 bis 100° getrocknet, dann über Nacht im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure gestellt und gewogen. Um aus dem Gewicht des Quecksilberchlorürs die Ameisensäure zu berechnen, muß man das erstere mit 0,0975 (log. = 0,98900 - 2) multiplizieren.

Anstatt das Quecksilberchlorür zu wägen, kann man den Überschuß von Quecksilberchlorid durch Titrieren mittels Jodkalium ermitteln. Auerbach und Plüddemann (Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 178 bis 194; 1909, Referate in Zeitschr. f. analyt. Chemie 1909, S. 495 und Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 17, 425; 1909) haben das schon im Jahre 1876 von Portes und Ruysen (Compt. rend. 82, 1504, Referat in Zeitschr. f. analyt. Chemie 16, 250; 1877) vorgeschlagene Verfahren genauer ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der nach den folgenden Gleichungen verlaufenden Umsetzung:



Die Ausführung beschreiben Auerbach und Plüddemann wie folgt: Die zu untersuchende Lösung wird neutralisiert, auf ein kleines Volumen eingedampft, unter Zusatz von 3 g Natriumacetat in ein langhalsiges Kölbchen von 100 ccm Inhalt gebracht und mit einer genau abgemessenen Menge Quecksilberchloridlösung versetzt, und zwar so viel, als dem vermutlichen Ameisensäuregehalt, zuzüglich 20 bis 70 mg Ameisensäure (möglichst 30 bis 50 mg), entspricht. Das Kölbchen wird bis an den Hals in ein siedendes Wasserbad gestellt, 2 Stunden darin gelassen, dann abgekühlt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Durchmischen wird die Flüssigkeit in ein trockenes Kölbchen filtriert, das Filtrat in eine Bürette gefüllt und damit 2 ccm 1 $\frac{1}{4}$ n-Kaliumjodidlösung bis zum Auftreten einer rötlichen Trübung titriert. Es empfiehlt sich, den Gehalt der Quecksilberchloridlösung in ihrem Ameisensäureäquivalent auszudrücken; löst man 59,01 g Quecksilberchlorid mit Chlornatrium zu 1 l, so entspricht 1 ccm dieser Lösung 5 mg Ameisensäure.

Für die Berechnung haben Auerbach und Plüddemann die nachfolgende, empirisch ausgearbeitete Korrektionstabelle angegeben. Sind  $v$  die Anzahl Kubikzentimeter Quecksilberchloridlösung, welche bis zur beginnenden Rötung verbraucht wurden, so hat man mit dem entsprechenden Faktor zu multiplizieren, um die dem angewendeten Kaliumjodid äquivalente Anzahl Kubikzentimeter Quecksilberchloridlösung zu finden.

Korrektionstabelle.

Verbrauchte Kubikzentimeter Quecksilberchloridlösung	Faktor	Verbrauchte Kubikzentimeter Quecksilberchloridlösung	Faktor
20	1,036	50	1,069
25	1,042	55	1,074
30	1,047	60	1,079
35	1,052	65	1,084
40	1,058	70	1,090
45	1,063	75	1,095

Die Korrektionstabelle hat nur bei Verwendung von 2 ccm  $1\frac{1}{4}$ -n-Kaliumjodidlösung Gültigkeit. Das Kaliumjodid muß sehr rein sein (Prüfung durch Titration mit Silbernitratlösung). Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden.

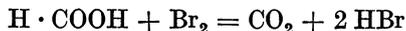
Fincke (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **21**, 1; 1911) hat das maßanalytische Verfahren der genannten Autoren nachgeprüft und recht befriedigende Resultate erhalten; er hält es für besonders empfehlenswert, wenn es sich um eine größere Anzahl und um häufiger wiederkehrende Reihen von Bestimmungen handelt.

Die Ameisensäure läßt sich auch noch nach anderen Methoden bestimmen. Wegener (Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 427; 1903) beschreibt eine gasvolumetrische Methode, welche auf der Zersetzung der Ameisensäure durch konz. Schwefelsäure unter Bildung von Kohlenoxyd beruht. Man erhitzt die Ameisensäure mit konz. Schwefelsäure, nachdem man die Luft aus dem Apparat durch Kohlendioxyd verdrängt hat und fängt das Kohlenoxyd über Kalilauge auf. Einstündiges Erwärmen im Wasserbade genügt. 100 ccm Kohlenoxyd entsprechen 0,2056 (log. = 0,31302 - 1) g Ameisensäure. Für verdünnte Säuren und Salzlösungen ist diese Methode nicht geeignet.

Die Bestimmung der Ameisensäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ist von A. Lieben (Monatshefte f. Chemie **14**, 746; 1893) vorgeschlagen worden. Da bei dieser Methode das Ende der Titration nur schwer zu erkennen ist, empfiehlt Rupp (Zeitschr. f. analyt. Chemie **45**, 690; 1906) die Bestimmung des Permanganatüberschusses auf jodometrischem Wege. Angewendet wird eine Lösung, welche weniger als 1% Ameisensäure enthält und ein beträchtlicher Überschuß von  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung. Man fügt 0,5 bis 1 g Soda hinzu und erwärmt 15 bis 30 Minuten im Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit ca. 75 ccm Wasser verdünnt, mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 bis 2 g Kaliumjodid versetzt und das freigewordene Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert.

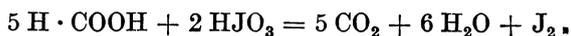
1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,002301 (log. = 0,36192 - 3) g Ameisensäure.

Methoden, die auf der Oxydation der Ameisensäure durch Brom beruhen, gemäß der Gleichung:



sind vorgeschlagen worden von Rupp (Arch. d. Pharmazie 243, 69; 1905, Referat in Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 256; 1906), Joseph (Zeitschr. f. analyt. Chemie 51, 143; 1912) und von Mäder (Apoth.-Ztg. 27, 746; 1912, Referat in Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 388; 1913). Ersterer verwendet Bromlauge, letzterer das vom Deutschen Arzneibuch V. vorgeschriebene Kaliumbromid-Kaliumbromatgemisch.

Nach Behal (Ann. de Chim. et de Phys. 20, 411, Referat in Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 534; 1903) läßt sich die Ameisensäure durch Oxydation mit konz. Jodsäurelösung und Titration des freigewordenen Jods bestimmen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Über die Bestimmung der Ameisensäure und Essigsäure und die Trennung dieser Säuren in sehr verdünnter Lösung siehe Heuser (Chem.-Ztg. 39, 57; 1915).

Über die Bestimmung der Ameisensäure neben Formaldehyd siehe Auerbach und Plüddemann (Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 205; 1909). Das Verfahren beruht darauf, daß zunächst Formaldehyd nach der Wasserstoffsperoxydmethodem bestimmt wird, wobei derselbe quantitativ zu Ameisensäure oxydiert wird.

Eine sehr eingehende Arbeit über die Bestimmung der Ameisensäure in Nahrungsmitteln hat Fincke veröffentlicht (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 21, 1; 1911; 22, 88; 1911; 23, 255; 1912; 25, 386; 1913).

### Ameisensäureäthylester.

#### Äthylformiat, Äther formicicus.

$\text{H} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Molek.-Gew. 74,06.

Leicht flüchtige, brennbare, nach Arrak riechende Flüssigkeit; in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich. Siedep. 54°. Spez. Gewicht 0,918. Neben dem 100 proz. Produkt werden unter den Bezeichnungen Aether formicicus simplex und concentratus 10- bis 50 proz. Lösungen des Esters in verdünntem Weingeist im Handel geführt, welche zur künstlichen Herstellung von Arrak, Rum und Rumessenz Verwendung finden.

Die Untersuchung des Ameisensäureäthylesters wird in analoger Weise ausgeführt wie die des Essigsäureäthylesters (siehe S. 1113).

1 ccm  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge = 0,03703 (log. = 0,56855 - 2) g Ameisensäureäthylester. Esterzahl berechnet: 757,6.

Der Ameisensäureäthylester ist nicht zu verwechseln mit dem Orthoameisensäureäthylester von der Formel  $\text{H} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Molek.-Gewicht 148,13, einer farblosen Flüssigkeit von an Fichtennadeln erinnernden Geruch, welche bei 145° siedet. Spez. Gewicht 0,900.

**Amylnitrit.****Salpetrigsäure-Amylester.**

$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ . Molek.-Gew. 117,12.

Amylnitrit ist eine klare, gelbliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche, die in Wasser fast unlöslich ist, sich aber mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischt. Der Siedepunkt ist in der Literatur verschiednen angegeben; so gibt Hilger 94 bis 95° an, Bernthsen 96°, Chapman (Zeitschr. f. Chemie 1867, S. 734) 97 bis 98°, Guthrie (Annalen d. Chemie u. Pharmazie 111, 82) 99° und das Deutsche Arzneibuch 95 bis 97°. Das spez. Gewicht wird von Dunstan, Williams (Jahresber. über Fortschr. d. Chemie 1888, 1418) zu 0,880, von Hilger zu 0,902 und vom Deutschen Arzneibuch zu 0,875 bis 0,885 angegeben. Die im Handel befindlichen Präparate haben meistens einen etwas niedrigeren Siedepunkt, als oben angegeben. Jedenfalls wird man ein Amylnitrit, das schon bei 90° zu sieden beginnt, nicht beanstanden können, wenn es den sonstigen Anforderungen entspricht, wohl aber ein solches, das über 99° siedet, da ein höherer Siedepunkt auf einen zu hohen Gehalt an Amylalkohol hinweist. Überhaupt ist zu berücksichtigen, daß Amylnitrit sich fortwährend in geringer Zersetzung befindet, und daß sich sowohl der Siedepunkt und das spez. Gewicht, als auch der Gehalt an Säure und an Amylalkohol ändern können.

**Erkennungsproben.** Amylnitrit verbrennt mit gelber, leuchtender und rußender Flamme; auf Zusatz von Salzsäure und einigen Krystallen Ferrosulfat entsteht eine Braunfärbung.

**Reinheitsprüfung.** Freie salpetrige Säure: Eine Mischung von 1 ccm Wasser, 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,96) und 2 Tropfen Lackmustinktur darf sich, mit 5 ccm Amylnitrit geschüttelt, nicht rot färben, was einem Maximalgehalt von etwa 0,35% salpetriger Säure entspricht.

Valeraldehyd: Eine Mischung von 1 ccm Amylnitrit, 1,5 ccm Silbernitratlösung, 1,5 ccm absolutem Alkohol und einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit darf sich beim gelinden Erwärmen nicht braun oder schwarz färben.

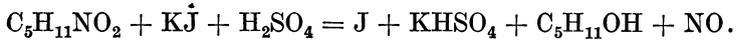
Wasser: Auf 0° abgekühlt, darf sich Amylnitrit nicht trüben.

Äthylalkohol: Man schüttelt 10 ccm Wasser und 10 ccm Amylnitrit in einem graduierten Glaszylinder. Ist Alkohol in nicht zu geringer Menge vorhanden, so nimmt das Volumen des Wassers zu. Auch kann man mit dem abgeschiedenen Wasser die Jodoformreaktion anstellen.

**Gehaltsbestimmung.** Das Amylnitrit läßt sich titrimetrisch auf verschiedene Art bestimmen, so nach der für Äthylnitrit angegebenen Methode von E. Schmidt (Pharmaz. Chemie, 3. Aufl., II, S. 567) und nach Curtmann (Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 716). Eine Beschreibung und Beurteilung verschiedener Methoden findet sich auch in der Südd. Apoth.-Ztg. 1897, 66 und 305. Die beste und einfachste Methode ist die gasvolumetrische:

26 g Amylnitrit verdünnt man in einem Meßkolben mit 91 proz. Alkohol zu 500 ccm, gibt davon 5 ccm in ein Nitrometer (siehe Bd. I, S. 188) und fügt 10 ccm Jodkaliumlösung (1 + 5) und alsdann 10 ccm

n-Schwefelsäure zu. Das entwickelte Stickoxydgas wird unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand gemessen. Für gewöhnlich genügt es, wenn man bei etwa 20° abliest und jeden Kubikzentimeter für 2% Amylnitrit in Rechnung bringt. Ein gutes Amylnitrit wird bei obiger Operation also mindestens 40 ccm Stickoxydgas liefern, entsprechend 80% Amylnitrit, während ein 100proz. 50 ccm liefern müßte. Der chemische Vorgang verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Bei normalem Barometerstand wiegt 1 ccm Stickoxyd bei 0° = 0,0013402 g. Will man genaue Messungen vornehmen, so reduziert man das gefundene Volumen auf 0° und 760 mm Barometerstand nach folgender Formel:  $v_0 = \frac{v_1 \cdot b}{760 \cdot (1 + 0,0366 t)}$ , wobei  $v_0$  das gesuchte Volumen bei 0°,  $v_1$  das abgelesene Volumen,  $b$  der abgelesene Barometerstand und  $t$  die Versuchstemperatur ist (s. a. Tafel VIII—X des Anhangs zum Bd. I).

Das niederländische Arzneibuch gibt folgende, recht brauchbare Bestimmungsmethode des Amylnitrits an, die auf der Reaktion:  $3(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO} + \text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$  beruht. 0,5 g Amylnitrit werden in 10 ccm Spiritus gelöst, 15 ccm einer Lösung von chlorsaurem Kalium in Wasser (1 : 20) und 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,316) zugefügt. Unter öfterem Umschütteln bleibt diese Mischung 1 Stunde lang stehen. Sodann werden 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung und 5 Tropfen einer gesättigten wässrigen Ferriammoniumsulfatlösung hinzugefügt und der Überschuß an Silbernitrat durch Titration mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung ermittelt. Bis zum Eintritt der Rotfärbung sollen nicht mehr als 8,6 ccm Ammoniumrhodanidlösung verbraucht werden. (Diese Forderung entspricht einem Mindestgehalt von 80%  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .) 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung = 0,0351 (log. = 0,54531 - 2) g  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

### Benzoessäure.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ . Molek.-Gew. 122,08.

Von den Benzoessäuren des Handels kommen hier die offizielle Harzbenzoessäure und die künstliche, aus Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid und Hippursäure dargestellte Säure in Betracht.

#### a) Die künstliche Benzoessäure

unterscheidet sich von der Harzbenzoessäure durch ihre rein weiße Farbe, farblose Lösung in Alkohol und Ammoniakflüssigkeit und den Mangel an brenzlichen Stoffen. Sie schmilzt in siedendem Wasser nicht, schmilzt bei 121,4° und siedet bei 249°.

Benzoessäure löst sich in etwa 270 Teilen kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Benzin und in fetten Ölen. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

**Erkennungsproben.** Übergießt man 0,2 g Benzoessäure mit 20 ccm Wasser und 1 ccm n-Kalilauge, schüttelt häufig um, filtriert nach 15 Minuten und versetzt das Filtrat mit einem Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag.

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird die Benzoessäure in Salicylsäure übergeführt, welche durch Eisenchloridlösung nachgewiesen werden kann (Jonescus Reaktion). Nach Fleury (Zeitschr. f. analyt. Chemie 53, 629; 1914) ist die Reaktion bei Zusatz einer Spur Ferrosulfat, welches katalytisch wirkt, schon nach einer Minute beendet. Siehe auch von der Heide und Jakob (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 19, 143; 1910), ferner Denigès (Zeitschr. f. analyt. Chemie 51, 685; 1912). Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 460. Über eine zweckmäßige Abänderung der Mohler'schen Reaktion siehe Großfeld (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 30, 271; 1915). Siehe auch von der Heide und Jakob (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. l. c.).

**Reinheitsprüfung.** Anorganische und fremde organische Stoffe: 1 g Benzoessäure darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterlassen. Im Reagensglase erhitzt, soll sie vollständig sublimieren, ohne zu verkohlen. 1 g Benzoessäure soll sich in 20 ccm Schwefelsäure fast ohne Färbung oder doch nur mit gelblicher Farbe auflösen.

Chlorbenzoessäure: 0,4 g Benzoessäure, wie bei Harzbenzoessäure angegeben, mit Calciumcarbonat geglüht und gelöst, dürfen mit Silbernitratlösung keine oder nach Verlauf von 5 Minuten doch nur eine sehr schwache Opalescenz zeigen. (Vgl. Pharmaz. Centralhalle 1900, 449 u. 529.)

Wende (Apoth.-Ztg. 29, 157; 1914) empfiehlt folgenden einfachen Halogennachweis. 0,1 g Benzoessäure und 0,5 g gelbes Quecksilberoxyd werden unter ständiger Drehung des Reagensglases erhitzt. Nachdem die Glimmerscheinung vorüber ist, erwärmt man den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, filtriert und prüft das Filtrat mit Silbernitratlösung.

Über Prüfung auf Hippursäure siehe unter b) officinelle Benzoesäure.

**Gehaltsbestimmung.** Durch Titration mit Kalilauge läßt sich die Reinheit der Benzoessäure kontrollieren. Man löst zu diesem Zwecke 1 g Benzoessäure in 10 ccm n-Kalilauge, verdünnt mit 40 ccm Wasser und titriert unter Verwendung von Phenolphthaleinlösung mit n-Salzsäure. 1 ccm der verbrauchten n-Kalilauge entspricht 0,12208 (log. = 0,08664 - 1) g Benzoessäure.

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Benzoessäure auf jodometrischem Wege ist von Remy (Apoth.-Ztg. 26, 835; 1911) angegeben worden. Die Methode beruht auf der Überführung der Benzoesäure in Monojodbenzoessäure durch Einwirkung von Kaliumjodid und Kaliumjodat unter Abscheidung einer äquivalenten Menge Jod.

Über den Nachweis und die Bestimmung der Benzoesäure in Lebensmitteln siehe Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chemie 53, 455; 1914 und 55, 293; 1916).

## b) Die officinelle Benzoessäure,

die aus Siambenzoe sublimiert sein soll, besteht aus weißlichen bis bräunlichgelben Blättchen oder nadelförmigen Krystallen, die einen seidenartigen Glanz und einen brenzlichen, benzoeartigen Geruch besitzen.

**Reinheitsprüfung.** Die officinelle Benzoessäure muß in siedendem Wasser schmelzen, wenn mehr Säure verwendet wird, als sich in der betreffenden Wassermenge löst. Künstliche Benzoessäure schmilzt unter diesen Umständen nicht.

Anorganische und fremde organische Stoffe: Werden etwa 0,2 bis 0,3 g Benzoessäure in einem Reagensglase erhitzt, so schmilzt sie zuerst zu einer gelben bis bräunlichen Masse und sublimiert dann, wobei kein oder nur ein sehr geringer brauner Rückstand bleiben darf. Jedenfalls darf keine Verkohlung stattfinden, die auf Zucker, Hippursäure, Weinsäure und Citronensäure hinweisen würde.

Salicylsäure: Die wässrige Lösung der Benzoessäure, mit Eisenchloridlösung versetzt und vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, darf keine Violettfärbung zeigen.

Sumatrabenzoessäure, Zimtsäure: 1 g Benzoessäure, mit 1 g Kaliumpermanganat und 10 ccm Wasser 10 bis 15 Minuten im lose verschlossenen Reagensglase im siedenden Wasserbade erwärmt, darf nach dem Abkühlen keinen Geruch nach Bittermandelöl zeigen. (Vgl. auch Schachts Reaktion in Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 364.)

Künstliche Säure: 0,1 g Benzoessäure soll mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche Flüssigkeit geben, die auf Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure die Benzoessäure wieder ausscheidet. Setzt man zu dieser Mischung 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (1:1000), so soll nach 4 Stunden die rote Farbe des Permanganats fast vollkommen verschwunden sein.

Hippursäure: 0,2 g Benzoessäure werden mit einigen Tropfen Wasser und 0,3 g reinem Ätzkalk zu einem Brei verarbeitet, getrocknet und geglüht. Es darf sich hierbei kein Ammoniak entwickeln.

Künstliche Benzoessäure: 0,4 g Benzoessäure werden mit 0,6 g chlorfreiem Calciumcarbonat und wenig Wasser gemischt, auf dem Dampfbade eingetrocknet und hierauf geglüht. Wird der Glührückstand mit Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, so darf die Flüssigkeit nur schwach opalisierend getrübt werden. Diese Probe, die einen Gehalt von Chlorbenzoessäure nachweisen und damit den Nachweis liefern soll, ob künstliche aus Benzalchlorid, Benzylchlorid, Benzotrichlorid usw. dargestellte Benzoessäure zugesetzt wurde oder nicht, hat keinen absoluten Wert. Es sind reine, künstliche Benzoessäuren im Handel, die ebensowenig Chlor enthalten als die aus Harz sublimierte, und ein Zusatz solch einer Säure läßt sich in der Harzbenzoessäure durch obige Reaktion auf Chlor nicht nachweisen. Nur grobe Verfälschungen mit minderwertiger, chlorhaltiger Benzoessäure lassen sich auf diese Art bestimmen. Man hat diese Reaktion bis jetzt beibehalten, weil man lange Zeit die künstliche Benzoessäure nicht frei oder doch annähernd frei von Chlorbenzoessäure dar-

stellen konnte. (Zum Chlornachweis in Benzoesäure siehe Pharmaz. Centralhalle 1889, 183.) H. Hager benutzte zum Nachweis, ob Benzoesäure nur aus Harz sublimiert oder über Harz sublimiert wurde, das sog. cyanitierte Eisenchlorid, eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium, ein Reagens von zweifelhaftem Werte. (Pharmaz. Centralhalle 26, 392.) Es wird nach wie vor dem Lieferanten gegenüber Vertrauenssache sein, ob er die Säure nur aus Harz sublimiert hat, oder ob er künstliche Säure zugesetzt, d. h. ob er künstliche Säure über Harz mitsublimiert hat.

### Casein.

Casein, ein Eiweißkörper der Milch, kommt entweder als mehr oder weniger feines, weißes oder gelblichweißes Pulver oder als hornähnliche, durchsichtige oder trübe Masse in den Handel. In Wasser und Alkohol ist Casein unlöslich. Es löst sich in wässrigen Lösungen von ätzenden Alkalien und Erdalkalien (Ammoniaklösung) und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden.

Das Casein der Kuhmilch hat nach Hammarsten (Lehrbuch der physiologischen Chemie, VII. Aufl. 1910, S. 613) ungefähr folgende Zusammensetzung: Kohlenstoff 53,0%, Wasserstoff 7,0%, Stickstoff 15,7%, Schwefel 0,8%, Phosphor 0,85%, Sauerstoff 22,65%. Die spez. Drehung ist nach Hoppe - Seyler etwas schwankend; in neutraler Lösung soll  $\alpha_D = -80^\circ$  sein; in schwach alkalischer Lösung ist die Drehung stärker. Inwieweit das Casein der verschiedenen Milchsorten identisch ist bzw. inwieweit es verschiedene Caseine gibt, läßt sich schwer durch die Elementaranalyse entscheiden.

Casein kann durch die Biuretreaktion nachgewiesen werden.

**Untersuchung des Caseins.** Siehe Höpfner und Burmeister, Technische Caseine, ihre Untersuchung und Beurteilung (Chem.-Ztg. 36, 1053; 1912), ferner Browne, Die Analyse des Handelscaseins (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha, 17. Jahrg., S. 10 264 bis 10 267, durch „Kunststoffe“ 10, 189; 1920).

Gutes Casein soll von möglichst heller Farbe, nicht schmutziggelb sein, und darf keine mechanischen Verunreinigungen enthalten; es soll nicht muffig oder ranzig riechen.

**Löslichkeitsprobe.** 10 g des lufttrockenen Materiales werden in einem Becherglase abgewogen, mit 50 ccm Wasser übergossen und mit 1 bis 2 ccm Ammoniaklösung (33 proz.) versetzt. Nachdem man die Mischung einige Stunden sich selbst überlassen hat, erwärmt man, falls noch keine Lösung eingetreten sein sollte. Reine Caseine quellen auf und geben eine zähe, visköse Lösung von durchsichtiger Beschaffenheit. Langgelagertes Casein löst sich trübe auf, ebenso eine bei zu hoher Temperatur getrocknete Ware. Sand und sonstige Verunreinigungen setzen sich am Boden ab. Um diese quantitativ zu bestimmen, wird 1 g Casein in 25 ccm Wasser und 10 Tropfen Ammoniaklösung gelöst, der ungelöste Teil absitzen gelassen und durch Dekantation ausgewaschen. Die Löslichkeitsprobe mit Boraxlösung wird in gleicher Weise ausgeführt (Höpfner und Burmeister, l. c.).

Bestimmung des Wassergehaltes unter Verwendung von 5 g Casein durch Trocknen bei 100 bis 105° bis zur Gewichtskonstanz. Der Wassergehalt soll 10% nicht übersteigen. Unreine Caseine bräunen sich beim Trocknen.

Bestimmung des Fettgehaltes. Dieselbe erfolgt unter Anwendung von 10 g Casein durch Extraktion mit Äther oder Äther-Petroläther im Soxhletschen Extraktionsapparat. Sehr reine Caseinsorten enthalten nicht mehr als 0,1%, technische Qualitäten bis zu 0,5% Fett. Bei Caseinen grober Mahlung ist es notwendig, die Substanz vor dem Einbringen in die Hülse mit Seesand zu verreiben.

Bestimmung des Aschengehaltes. 2 bis 3 g feingepulvertes Casein werden in einem Porzellan- oder Quarzschälchen vorsichtig verkohlt und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Man durchfeuchtet sodann die Kohle mit Ammoniumnitratlösung, trocknet, glüht, fügt den wässrigen Auszug hinzu, verdampft die Lösung, trocknet bei 100° und wägt. Die Bestimmung der Asche ist nach Höpfner und Burmeister (l. c.) von großer Wichtigkeit, da ihr Befund es ermöglicht, Säure- und Labcaseine mit ziemlicher Sicherheit voneinander zu unterscheiden. Säurecasein ist schwer veraschbar und zeigt im allgemeinen wenig Asche. Labcasein verbrennt dagegen leicht, besitzt aber einen bedeutend höheren Aschengehalt. Es ist im allgemeinen handelsüblich, bei technischen Säurecaseinen einen Aschengehalt bis zu 6% zuzulassen. Reinstes Casein hat höchstens 0,5% Asche. Zuweilen kommt Caseinnatrium unter der Bezeichnung Casein in den Handel, welches jedoch leicht an der Löslichkeit in Wasser und an dem hohen Aschengehalt (Natriumcarbonat) zu erkennen ist.

Acidität. Reinstes Casein sollte keine freie Säure enthalten, was aber bei den Handelsprodukten nicht immer der Fall ist. 100 ccm Wasser werden mit 10 g Casein geschüttelt und filtriert; 50 ccm des Filtrates werden mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. Gute Caseinsorten verbrauchen hierbei nicht mehr als 0,5 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge. Nach Höpfner und Burmeister (l. c.) hat man bei dieser Prüfung besonders darauf zu achten, daß immer unter denselben Bedingungen gearbeitet wird. Es ist vor allen Dingen die Zeit des Schüttelns, sowie die Temperatur zu berücksichtigen.

Die Anwesenheit von Salzsäure und Schwefelsäure (infolge ungenügenden Auswaschens) wird in der üblichen Weise mit Silbernitrat- resp. Bariumchloridlösung festgestellt.

Milchzucker wird mittels Fehlingscher Lösung bestimmt.

Zuweilen wird auch Stärke in Caseinen angetroffen.

Bestimmung des Stickstoffgehaltes erfolgt nach Kjeldahl in bekannter Weise. Burr (Milchwirtschaftl. Zentralbl. 1910, 390 durch Chem.-Ztg. 36, 1054; 1912) fand für reine, gute Präparate in der Gesamtmasse (aschenfrei mit Spuren Fett) 14,37%, 15,33%, 14,56%, 14,28%, 14,72% Stickstoff. Rohcaseine bzw. einmal ausgefällte, gewaschene Präparate enthielten 13,69 bzw. 14,03% Stickstoff. Auf fett- und aschenfreie Trockensubstanz umgerechnet 15,61%, 15,58%, 15,61%.

15,63%, 15,59%, im letzteren Falle 15,60 und 15,62% Stickstoff. Höpfner und Burmeister (l. c.) fanden bei 13 Proben einen Stickstoffgehalt von 12,52 bis 13,55% auf die Gesamtmasse bezogen, im Mittel 12,99%, auf aschen- und fettfreie Trockensubstanz berechnet 15,12%. Die diesen Untersuchungen zugrunde liegenden Caseine waren frei von fremden Beimengungen und entsprachen hinsichtlich ihres Gehaltes an Wasser, Fett und Asche den Anforderungen, die man an eine Ia. Qualität stellen kann. Bezüglich der Berechnung des Caseingehaltes auf Grund des ermittelten Stickstoffgehaltes herrschen noch große Meinungsverschiedenheiten. Siehe Höpfner und Burmeister (l. c.). Es war bisher üblich, den Faktor 6,37 als Stickstoffzahl anzunehmen, eine Größe, der ein Stickstoffgehalt von 15,67% auf aschen- und fettfreie Trockensubstanz berechnet, zugrunde liegt. Burr (l. c.) berechnete aus seinen Befunden von 15,58 bis 15,60% Stickstoff einen mittleren Faktor von 6,41%. H. Droop Richmond (The Analyst **33**, 179; 1908) aus einem 15,67% Stickstoff enthaltenden Casein 6,39. Vaubel (Zeitschr. f. öffentl. Chemie **15**, 53; 1909) hat dagegen, entsprechend den Untersuchungen von Bonnema (Pharm. Weekbl. **45**, 1245; 1908) als Faktor für Casein die Zahl 6,99 vorgeschlagen. Bei den von Höpfner und Burmeister (l. c.) untersuchten Proben berechnet sich aus dem Stickstoffgehalt der fett- und aschenfreien Trockenmasse die Stickstoffzahl 6,61.

Über die Untersuchung von technischem Casein mittels der Boraxlöslichkeitsprobe siehe Harper F. Zoller (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 1171; 1920 durch Chem. Centralbl. **1921**, II, 514).

### Chloralhydrat.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{COH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Molek.-Gew. 165,41.

Chloralhydrat besteht aus farblosen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen, die bei 49° sintern und bei 53° geschmolzen sind. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, langsam und weniger leicht in Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer, in anderen Lösungsmitteln reagiert Chloralhydrat neutral.

**Erkennungsproben.** Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt Chloralhydrat eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. **1916**, 461.

Zur Unterscheidung des Chloralhydrats vom Butylchloralhydrat kann man sich folgender Probe bedienen: Behandelt man etwas Chloralhydrat mit einer Lösung von Pyrogallussäure in konz. Schwefelsäure, so bleibt es in der Kälte ungefärbt, liefert aber bei vorsichtigem gelinden Erwärmen eine schöne blaue und sehr sensible Färbung. Butylchloralhydrat gibt hingegen eine weinrote Färbung (Pharmaz. Ztg. **1904**, 91).

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 1 g Chloralhydrat darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

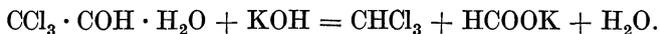
**Salzsäure:** Die alkoholische Lösung des Chloralhydrates (1 : 10) darf durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden und darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

**Chloralalkoholat:** Nach dem Deutschen Arzneibuch V. wird auf folgende Weise geprüft: Übergießt man 1 g Chloralhydrat in einer Porzellanschale mit 1 ccm roher Salpetersäure, so darf bei Zimmertemperatur oder bei 3 bis 4 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade keine gelbliche Färbung entstehen, auch dürfen sich bei 10 Minuten langem Erwärmen unter sorgfältigem Abschluß vor Staub keine gelblichen Dämpfe entwickeln. Das Deutsche Arzneibuch IV. gab folgende Prüfung an: „0,2 g Chloralhydrat sollen beim vorsichtigen Erhitzen in offener Schale brennbare Dämpfe nicht entwickeln.“ Da letztere Probe zuweilen zu Irrtümern Veranlassung gibt, ist die Probe mit Salpetersäure vorzuziehen. Aber auch die erste Probe gibt nur bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln zuverlässige Resultate. Deshalb wird am besten die übliche Prüfung auf Alkohol, die Jodoformprobe und zwar in folgender Weise ausgeführt: Wird eine Lösung von 1 g Chloralhydrat und 0,5 g Kaliumhydroxyd in 6 ccm Wasser erwärmt, filtriert und das Filtrat mit wässriger Jodlösung bis zur starken Gelbfärbung versetzt, so darf nach einstündigem Stehen keine Abscheidung von Jodoform wahrnehmbar sein.

**Benzol.** 1 g Chloralhydrat in 5 ccm Wasser darf beim Erwärmen nicht nach Benzol riechen.

**Fremde organische Stoffe:** 1 g Chloralhydrat, in einem mit Schwefelsäure gespülten Glase mit 10 ccm Schwefelsäure geschüttelt, darf letztere innerhalb einer Stunde nicht färben. Chloralhydrat, das medizinisch verwendet werden soll, muß folgender verschärfter Prüfung genügen. Löst man 2 g Chloralhydrat in einer vorher mit Schwefelsäure gespülten Glasstöpselflasche in 10 ccm Schwefelsäure (vom spez. Gewicht 1,84) und gibt 4 Tropfen Formaldehyd (40 proz.) zu, so darf sich die Mischung innerhalb einer halben Stunde nicht färben (Mercks Jahresber. 1910, 150).

**Gehaltsbestimmung.** Chloralhydrat setzt sich schon in der Kälte mit Kalilauge quantitativ in Chloroform und ameisensaures Kalium um:

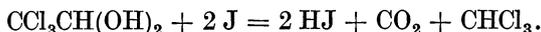


5 g Chloralhydrat löst man in 50 ccm n-Kalilauge, gibt Phenolphthalein zu und titriert das überschüssige Kali sofort mit n-Salzsäure. Die zur Umsetzung verbrauchten Kubikzentimeter Kalilauge multipliziert man mit 0,16541, um die in 5 g der angewendeten Substanz enthaltene Menge Chloralhydrat zu erhalten. Enthält das Chloralhydrat etwas freie Salzsäure, so gibt man 10 g in einen 100 ccm-Meßkolben, setzt 0,5 g Calciumcarbonat und 50 ccm Wasser zu und schüttelt einige Minuten gut durch. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt gut und filtriert. 50 ccm des Filtrates gibt man in 50 ccm n-Kalilauge und verfährt, wie oben angegeben.

Wallis gibt folgende Methode an: In einer geeigneten Glasflasche mit gut schließendem Glasstöpsel löst man 0,1 g Chloralhydrat in

10 ccm Alkohol, gibt 10 ccm n-Natronlauge zu und erhitzt die Mischung 3 Stunden lang (gut verschlossen) im Wasserbade. Man neutralisiert die resultierende Mischung mit n-Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator und titriert das vorhandene Natriumchlorid mit  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung. Die Berechnung ergibt sich aus der Umsetzungsgleichung:  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + 5 \text{NaOH} = 3 \text{NaCl} + 2 \text{HCOONa} + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Es sollen nicht weniger als 18,1 und nicht mehr als 18,3 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht werden (Pharm. Journ. 1906, 162). Vgl. auch Pharmaz. Ztg. 1908, S. 278. Siehe ferner Zeitschr. f. analyt. Chemie 49, 249; 1910 und 50, 792; 1911.

Rupp gibt folgende jodometrische Bestimmung an: In eine Glasstöpselflasche gibt man 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und 2,5 ccm n-Kalilauge. Zu dieser Mischung fügt man 10 ccm einer 1 proz. Chloralhydratlösung (nicht umgekehrt!) und läßt 5 bis 10 Minuten lang stehen. Nach der Verdünnung mit ca. 50 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (25 proz.) wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Es sollen zwischen 12,9 und 13,5 ccm verbraucht werden, was 100 bis 95% Chloralhydrat entspricht. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



1 ccm Jodlösung = 0,00827 g Chloralhydrat (Arch. d. Pharmazie 241, 326; 1903).

### Chloroform.

$\text{CHCl}_3$ . Molek.-Gew. 119,39.

Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Reinstes Chloroform hat das spez. Gewicht 1,502 und siedet bei 62°. Chloroform, welches zu medizinischen Zwecken verwendet wird, soll nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches V. das spez. Gewicht 1,485 bis 1,489 und den Siedep. 60 bis 62° haben. Der niedrigere Siedepunkt und das niedrigere spez. Gewicht werden bedingt durch den vorgeschriebenen Zusatz von absolutem Alkohol (0,6 bis 1%). Der Alkoholzusatz hat den Zweck, die Haltbarkeit des Chloroforms, welches sich im alkoholfreien Zustande unter dem Einfluß von Licht und Luft rasch zersetzt, zu erhöhen. Über die Bedeutung des Alkohols zur Konservierung des Chloroforms siehe Adrian (Chem.-Ztg. 27, Rep. 160, 177; 1903), ferner Stadlmayr (Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 1546; 1910 oder Pharmaz. Post 43, 419; 1910).

Chloroform löst sich in etwa 150 Teilen Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, in fetten und ätherischen Ölen.

**Erkennungsprobe.** Erwärmt man Chloroform mit Kalilauge und Acetanilid, so tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf.

**Reinheitsprüfung.** Mit Chloroform getränktes Filtrierpapier darf nach dem Verdunsten des Chloroforms nicht riechen.

**Nicht flüchtige Stoffe.** Nach dem Deutschen Arzneibuch V. dürfen 5 ccm Chloroform nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen. Enz (Apoth.-Ztg. 28, 672; 1913) bemängelt, daß das Arzneibuch die Verdunstungsprobe auf dem Wasser-

bade und mit nur 5 ccm Chloroform ausführen läßt, da er Chloroformsorten gefunden hat, die nach dem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwendung einer größeren Menge einen im Geruch an Chloral erinnernden Rückstand zeigten.

Phosgen. Phosgen bildet sich bei der Zersetzung des Chloroforms und ist wegen seiner großen Giftigkeit die gefährlichste Verunreinigung. Chloroform darf nicht erstickend riechen. Sehr einfach läßt sich Phosgen nachweisen, wenn man in einem Reagensglase Barytwasser über Chloroform schichtet. Bei Gegenwart von Phosgen bildet sich an der Berührungsfläche ein weißes Häutchen.

Nach Scholvien (Pharmaz. Centralhalle 34, 611; 1893) läßt sich Phosgen nachweisen, wenn man 20 ccm Chloroform mit einer Lösung von 3 Tropfen Anilin oder Amidophenetol versetzt. Bei Anwesenheit von Phosgen entsteht eine Trübung oder ein krystallinischer Niederschlag von Phenyl- bzw. Phenetolharnstoff. Nach Budde (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens, Heft 55, S. 120; 1913) ist das Scholvien'sche Reagens nicht für Phosgen beweisend, auch Salzsäure gibt die Trübung. Als überaus geeignet für den Phosgen nachweis empfiehlt Budde (l. c.) Benzidin. Fügt man zu etwa 10 ccm Chloroform eine kleine Messerspitze von reinem Benzidin hinzu, so lösen sich die Krystalle nach leichtem Bewegen vollständig auf. Reinstes Chloroform mit Benzidin bleibt im Dunkeln in verschlossenem Glase aufbewahrt, noch nach 24 Stunden unverändert. Phosgenhaltiges Chloroform trübt sich dagegen sofort, in 0,1 proz. bildet sich nach wenigen Sekunden ein weißgelblicher Niederschlag, in 0,01 proz. entsteht ebenfalls fast sofort eine Trübung, die Abscheidung von Flocken tritt dagegen häufig erst nach mehreren Stunden ein. Bei einem Phosgengehalt von 0,005% ist noch deutlich eine Trübung zu erkennen. Da mit Hilfe von Benzidin auch Salzsäure durch Trübung und Chlor durch Blaufärbung angezeigt werden, so gibt diese Prüfung des Narkosenchloroforms einen ziemlich sicheren Maßstab für dessen Reinheit. Die Benzidinprobe wurde von verschiedenen Seiten: Enz (Apoth.-Ztg. 28, 776; 1913), Utz (Pharmaz. Centralhalle 58, 1; 1917) und Gregor (Zeitschr. des Allgem. österr. Apoth.-Ver. 55, 203; 1917) nachgeprüft und deren Anwendung bestens empfohlen.

Bemerkt wird, daß im Handel Benzidin anzutreffen ist, welches sich auch im reinsten Chloroform mit einer schwach gelblichen Farbe löst. Doch ist diese geringe gelbliche Farbe nicht zu verwechseln mit der citronengelben Farbe, welche durch teilweise zersetztes Chloroform hervorgerufen wird.

Salzsäure. Schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 10 ccm Wasser und hebt sofort 5 ccm Wasser ab, so darf dieses Lackmuspapier nicht röten und wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird, keine Trübung hervorrufen.

Vorländer (Ber. der Deutsch. pharmaz. Ges. 28, 385; 1918) schlägt an Stelle der angegebenen Prüfung des Deutschen Arzneibuches folgende, überaus empfindliche Probe vor. 5 bis 10 ccm Chloroform werden

mit einem kleinen Körnchen festem Dimethylamidoazobenzol versetzt. Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht eine deutlich violettrot gefärbte, bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff eine gelbliche Lösung. Ein Überschuß von Indikator ist zu vermeiden, da die Farbe desselben bei sehr geringen Mengen Chlorwasserstoff die Rotfärbung verdeckt. Das Chloroform soll deshalb mit dem Indikator nur schwach und lichtgelb gefärbt sein. Vorländer gibt an, daß 10 ccm Chloroform, welche 0,000016 g Salzsäure enthielten, nach Zusatz von 1 Tropfen Indikatorlösung (0,1 g Dimethylamidoazobenzol in 100 ccm Chloroform) noch eine deutliche Violettfärbung zeigten.

Nach Budde mit Benzidin geprüft, zeigt salzsäurehaltiges Chloroform mehr oder weniger starke Trübung, je nach dem Salzsäuregehalt.

Chlor. Beim Schütteln von Chloroform mit Jodzinkstärkelösung darf weder letztere gebläut, noch das Chloroform gefärbt werden.

Mit Benzidin gibt chlorhaltiges Chloroform Blaufärbung.

Aldehyde (Chloral). Das Österreichische Arzneibuch VIII. schreibt folgende Prüfung auf Aldehyd vor: Stücke von frisch zerstoßenem Ätzkali mit Narkosechloroform geschüttelt, dürfen sich innerhalb 12 Stunden nicht gelb färben. Wie Stengel (Zeitschr. des Allgem. österr. Apoth.-Ver. 46, 279; 1908 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 320; 1911) gezeigt hat, wird diese Prüfung von aldehydfreiem, alkoholhaltigem Chloroform nicht ausgehalten, wenn das verwendete Kaliumhydroxyd, wie das Österreichische Arzneibuch vorschreibt, 90 % KOH enthält. Hingegen gibt nach Stengels Versuchen Kaliumhydroxyd mit 73% KOH keine Gelbfärbung. Gregor (Zeitschr. des Allgem. österr. Apoth.-Ver. 1917, 203) bestätigt die Beobachtung Stengels.

Der Nachweis von Aldehyd im Chloroform erfolgt am besten mit dem empfindlichen Neßlerschen Reagens. Werden 5 ccm Chloroform und 1 ccm Neßlers Reagens in einem mit Chloroform gespültem Glase gut geschüttelt, so darf innerhalb einer Minute weder rotbraune, noch grauschwarze Färbung oder Abscheidung eintreten. Siehe auch Enz (Apoth.-Ztg. 28, 672; 1913).

Alkohol: Alkoholfreies Chloroform darf Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Einen größeren Gehalt von Alkohol kann man nach Hager durch Ausschütteln von Chloroform mit einer Mischung von 4 Volumteilen Glycerin und 1 Volumteil Wasser in einem graduierten Zylinder ermitteln. Maßanalytisch kann man den Alkohol nach Nicloux bestimmen. Näheres siehe Chem. Centralblatt 1906, 362 oder Pharm. Ztg. 1906, 688. Nach Budde (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens, Heft 55, S. 115; 1913, referiert in Pharmaz. Centralhalle 54, 1054; 1913) gibt das Verfahren nach Nicloux zu niedrige Ergebnisse, da es nicht gelingt, dem Chloroform den Alkohol durch Wasser völlig zu entziehen. Zuverlässige Resultate erhält man, wenn man den Alkohol mit konz. Schwefelsäure entzieht. Nach Budde wird die Bestimmung folgendermaßen ausgeführt: 10 g Chloroform werden dreimal hintereinander mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt.

Nach Trennung der Schichten wird die Schwefelsäure in einen Kolben von 100 ccm Inhalt abgelassen, die drei Ausschüttelungen hier vereinigt und mit reiner Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt. 10 ccm der alkoholhaltigen Schwefelsäure läßt man in 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumbichromatlösung einfließen. Die Mischung erwärmt sich dabei stark, sie wird auf einem Asbestdrahtnetze bis zum Sieden erhitzt und darauf mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Nach völligem Erkalten wird 1 g Kaliumjodid hinzugefügt und das freigewordene Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumbichromatlösung = 0,00115 g Alkohol. Da alkoholfreies Chloroform ebenfalls Kaliumbichromat verbraucht, und zwar 10 ccm der mit Chloroform gesättigten Schwefelsäure 0,6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumbichromatlösung, so sind 0,6 ccm vom Verbrauch in Abzug zu bringen.

Aceton. 10 ccm Chloroform werden mit 5 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung (0,5 proz.) und 2 ccm Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,925) geschüttelt und sodann einige Minuten stehengelassen. Es darf keine amethystähnliche Färbung auftreten.

Tetrachlorkohlenstoff. Größere Mengen von Tetrachlorkohlenstoff können nach der vom Cod. medicam. Gall. 1908 vorgeschriebenen Prüfung nachgewiesen werden. Man schüttelt 1 Teil Chloroform mit 100 Teilen mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigtem Wasser und dann mit 20 Teilen von solchem Wasser; Chloroform löst sich vollkommen, Tetrachlorkohlenstoff bleibt ungelöst. Siehe auch Margosches, „Der Tetrachlorkohlenstoff“, 1905, S. 78; Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens.

Organische Verunreinigungen. In einem mit konz. Schwefelsäure gespültem Glasstöpselglase werden 20 ccm Chloroform mit 15 ccm konz. Schwefelsäure und 4 Tropfen Formaldehydlösung (40 proz.) geschüttelt; innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde darf sich die Schwefelsäure nicht färben. Siehe auch Stadlmayr, Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 1546; 1910.

**Quantitative Bestimmung.** Eine volumetrische Methode beschreibt L. de Saint-Martin (Compt. rend. 106, 492), eine jodometrische Vortmann (Chem. Analyse organ. Stoffe 1891, S. 102 u. 401).

Ein Verfahren zur Bestimmung von Chloroform wurde auch von Sasse (Pharm. Ztg. 65, 559; 1920) angegeben.

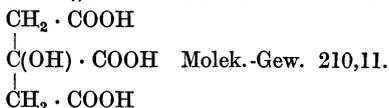
Bestimmung von Chloroform im Chloroformliniment siehe J. L. Mayer (Amer. Journ. of Pharm. 84, 372 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 54, 383; 1915).

Eine Monographie über Narkosechloroform liegt von Baskerville und Hamor, „The Chemistry of Anaesthetics IV: Chloroform“, vor (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 4, Nr. 3; 1912).

Chloroform als Vergällungsmittel für Branntwein (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1921, Gesetze und Verordnungen 26). Spez. Gew. 1,485—1,489. Werden 20 ccm Chloroform mit 40 ccm Wasser durchgeschüttelt, so soll nach Trennung der Flüssigkeiten die untere Schicht wenigstens 19 ccm betragen.

**Citronensäure**

(s. a. Abschnitt „Die Citronensäurefabrikation“, S. 1185).



Die Citronensäure besteht aus großen, farblosen, rhombischen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft nicht verwitern, ihr Wasser aber bei 100° vollständig verlieren. An feuchter Luft zerfließt sie oberflächlich. Die krystallisierte Citronensäure hat keinen scharfen Schmelzpunkt, da sie schon bei 70 bis 75° zusammensintert, die wasserfreie Säure schmilzt bei 153 bis 154°. Citronensäure löst sich in 0,55 Teilen Wasser, in 1,5 Teilen Alkohol und in ca. 50 Teilen Äther.

**Erkennungsproben.** Löst man 0,1 g Säure in 1 ccm Wasser und gibt 40 bis 50 ccm Kalkwasser zu (die Lösung muß alkalisch reagieren), so bleibt die Mischung klar; wird sie 1 Minute lang gekocht, so fällt ein flockiger, weißer Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen der Mischung in dem verschlossenen Kolben unter zeitweiligem Umschwenken innerhalb 3 Stunden wieder vollständig löst.

Erhitzt man 5 ccm einer 1proz. Citronensäurelösung mit 1 ccm Denigès Reagens (5 g Quecksilberoxyd werden in 20 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gelöst) zum Sieden und gibt dann einige Tropfen von 2proz. Kaliumpermanganatlösung hinzu, so entfärbt sich die Flüssigkeit und es entsteht ein weißer Niederschlag. Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 461.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 1 g Citronensäure darf beim Verbrennen höchstens 0,5 mg Asche hinterlassen.

Calciumcitrat: Die Lösung der Säure (1 : 10) in Wasser darf nach Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Ammonoxalatlösung nicht verändert werden.

Blei, Kupfer, Eisen: Löst man 5 g Citronensäure in 10 ccm Wasser und setzt so viel Ammoniakflüssigkeit zu, daß die Lösung nur schwach sauer reagiert, so darf durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung der Lösung hervorgerufen werden.

Über Blei in Citronensäure siehe Tatlock und Thomson (The Analyst 33, 173 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 123; 1911).

Nach dem Englischen Arzneibuch 1914 darf der Bleigehalt nicht mehr als 20 Teile in 1 000 000 Teilen Citronensäure betragen. Über das Untersuchungsverfahren siehe S. 1183.

Schwefelsäure: Die wässrige Lösung der Säure (1 : 10) darf durch Bariumchloridlösung nicht getrübt werden.

Arsen: Nach dem Untersuchungsverfahren des englischen Arzneibuches 1914 (siehe S. 1180) geprüft, darf der Arsengehalt nicht mehr als 1,4 Teile As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 000 000 Teilen Citronensäure betragen.

Zucker, Weinsäure: Eine Mischung aus 1 g Citronensäure und 10 ccm Schwefelsäure, welche in einem mit Schwefelsäure gereinigten Porzellanmörser bereitet worden ist, darf sich höchstens gelb, aber nicht braun färben, wenn sie in einem Reagensglase 1 Stunde lang im siedenden

den Wasserbade erwärmt wird. Siehe auch J. R. Hill, Pharm. Journ. 30, 245, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 306; 1911).

1 g Citronensäure, in 2 ccm Wasser gelöst, darf auf Zusatz von 10 Tropfen Kaliumacetatlösung und 5 ccm Alkohol nicht getrübt werden und auch nach längerem Stehen keine krystallinische Ausscheidung erkennen lassen.

Reaktionen auf Weinsäure in Citronensäure siehe auch Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 477.

Oxalsäure: Wird die Lösung von 1 g Citronensäure in 10 ccm Wasser mit 5 ccm Calciumchloridlösung versetzt, so darf innerhalb 1 Stunde keine Veränderung eintreten.

**Quantitative Bestimmung.** 1 g krystallisierte Citronensäure (mit 1 H<sub>2</sub>O) erfordert zur Neutralisation 14,3 ccm n-Kalilauge. 1 ccm n-Kalilauge entspricht 0,07004 (log. = 0,84535 - 2) g Citronensäure. Als Indikator verwendet man Phenolphthalein.

## Eisen,

hergestellt durch Reduktion mit Wasserstoff.

### Ferrum hydrogenio reductum.

Durch Wasserstoff reduziertes Eisen findet medizinische Verwendung und wird auch häufig im analytischen Laboratorium als Reduktionsmittel gebraucht. Es stellt ein feines, graues, glanzloses Pulver dar, welches mindestens 90% metallisches Eisen enthält.

**Reinheitsprüfung.** Die in verdünnter Schwefelsäure (20 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser) unlöslichen Verunreinigungen von 10 g reduziertem Eisen dürfen nicht mehr als 0,05 g betragen.

Zur Prüfung auf Arsen werden 1 g reduziertes Eisen und 1 g Kaliumchlorat mit 10 ccm Salzsäure (25 proz.) übergossen. Nachdem die Einwirkung beendet ist, wird die Mischung bis zur Entfernung des freien Chlors erhitzt und filtriert. 5 ccm des Filtrates dürfen nach Zusatz von 15 ccm Zinnchlorürlösung innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

Werden 50 ccm Wasser mit 5 g reduziertem Eisen geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat rotes Lackmuspapier nicht blau färben (Alkalicarbonate) und nach dem Verdampfen nicht mehr als 3 mg Rückstand hinterlassen.

Auf Stickstoff wird in folgender Weise geprüft: 20 g reduziertes Eisen werden in verdünnter Schwefelsäure (20 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser) unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit 150 ccm stickstofffreier Natronlauge (spez. Gew. 1,3) versetzt und destilliert, bis ungefähr 100 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird in  $\frac{1}{5}$ -Salzsäure aufgefangen und der Säureüberschuß zurücktitriert (Methylorange). Zur Neutralisation des Ammoniaks aus dem reduzierten Eisen dürfen nicht mehr als 0,2 ccm  $\frac{1}{5}$ -Salzsäure erforderlich sein.

**Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen.** Von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des metallischen Eisens

im reduzierten Eisen vorgeschlagen wurden, hat sich das von E. Merck (E. Mercks Berichte 1900, 30) empfohlene Verfahren am besten bewährt. Eine Veröffentlichung über vergleichende Untersuchungen nach den gebräuchlichen Methoden und eine kritische Besprechung derselben liegt von Eberhard (Arch. d. Pharmazie 255, 357; 1917) vor. Nach E. Merck (Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit) wird die Bestimmung in folgender Weise ausgeführt: Man bringt in ein Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt 1 g reduziertes Eisen, 10 g feingepulvertes Quecksilberchlorid und 50 ccm siedendes Wasser, erhält die Mischung unter häufigem Umschwenken bei kleiner Flamme auf dem Drahtnetze etwa 5 Minuten lang im Sieden und füllt dann sofort mit kaltem, ausgekochtem Wasser bis zur Marke auf. Nach dem Erkalten auf ca. 15° füllt man abermals mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut um und läßt die Flüssigkeit in gut verschlossenem Kölbchen zum Absetzen stehen. Hierauf filtriert man, versetzt 20 ccm des Filtrats sofort mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure und 30 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung und titriert mit letzterer weiter bis zur schwachen Rötung. Dazu sollen mindestens 32,3 ccm erforderlich sein, entsprechend einem Mindestgehalt von 90% metallischem Eisen.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung = 0,005584 (log. = 0,74695 - 3) g Eisen.

### Essigsäure.

$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ . Molek.-Gew. 60,04.

Reine Essigsäure kommt im Handel in verschiedener Stärke vor. Die gebräuchlichste Sorte ist die, welche vom Deutschen Arzneibuch V. vorgeschrieben ist. Gehalt derselben mindestens 96%. Spez. Gewicht nicht unter 1,064, in der Regel zwischen 1,055 und 1,064. Erstarrungspunkt nicht unter 9,5°. Beim Destillationsversuch geht Essigsäure von dieser Konzentration zwischen 110 und 118° über. Neben dieser Sorte ist noch eine konzentriertere Säure handelsüblich, welche zumeist unter der Bezeichnung „in allen Verhältnissen Oleum citri lösend“ in den Preislisten geführt wird. Diese Sorte enthält mindestens 99% Essigsäure, hat das spez. Gewicht 1,055 bis 1,058 und erstarrt zwischen 14,8 und 15°; sie destilliert zwischen 115 und 118°. Wasserfreie Essigsäure hat das spez. Gewicht 1,0553, siedet bei 118° und erstarrt beim Abkühlen zu Krystallblättern, welche bei 16,67° schmelzen.

Die konz. Essigsäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. Wird Essigsäure in Wasser gelöst, so tritt nicht im Verhältnis der Verdünnung Erniedrigung des spez. Gewichtes ein, sondern das spez. Gewicht steigt, bis der Essigsäuregehalt 80% beträgt und fällt sodann bei weiterem Zusatz von Wasser. Man hat daher, wenn man den Essigsäuregehalt einer verdünnten Essigsäure mit Hilfe des spez. Gewichtes ermitteln will, zu berücksichtigen, daß den spez. Gewichten zwischen 1,0553 und 1,0748 zwei verschiedene Konzentrationen entsprechen. Liegt das spez. Gewicht der zu untersuchenden Säure über 1,0553, so verdünnt man die Säure mit nicht zuviel Wasser. Nimmt das spez.

### Erstarrungspunkte von Essigsäurelösungen in Wasser nach Rüdorff.

100 Teile Essigsäure sind gemischt mit Wasser	100 Teile des Gemisches enthalten Wasser	Erstarrungstemperatur °
0,0	0,0	+ 16,7
0,5	0,497	+ 15,65
1,0	0,980	+ 14,8
1,5	1,477	+ 14,0
2,0	1,961	+ 13,25
3,0	2,912	+ 11,95
4,0	3,846	+ 10,5
5,0	4,761	+ 9,4
6,0	5,660	+ 8,2
7,0	6,542	+ 7,1
8,0	7,407	+ 6,25
9,0	8,257	+ 5,3
10,0	9,090	+ 4,3
11,0	9,910	+ 3,6
12,0	10,774	+ 2,7
15,0	13,043	- 0,2
18,0	15,324	- 2,6
21,0	17,355	- 5,1
24,0	19,354	- 7,4

Gewicht zu, so war die Säure stärker als 77%, nimmt es ab, so war sie schwächer als 77%.

Die folgende Tabelle nach Oudemann gibt die spez. Gewichte von Essigsäurelösungen in Wasser bei 15° an.

### Volumgewicht der Essigsäure bei 15° nach Oudemann.

Vol.-Gew.	%	Vol.-Gew.	%	Vol.-Gew.	%	Vol.-Gew.	%
1,0007	1	1,0363	26	1,0623	51	1,0747	76
1,0022	2	1,0375	27	1,0631	52	1,0748	77
1,0037	3	1,0388	28	1,0638	53	1,0748	78
1,0052	4	1,0400	29	1,0646	54	1,0748	79
1,0067	5	1,0412	30	1,0653	55	1,0748	80
1,0083	6	1,0424	31	1,0660	56	1,0747	81
1,0098	7	1,0436	32	1,0666	57	1,0746	82
1,0113	8	1,0447	33	1,0673	58	1,0744	83
1,0127	9	1,0459	34	1,0679	59	1,0742	84
1,0142	10	1,0470	35	1,0685	60	1,0739	85
1,0157	11	1,0481	36	1,0691	61	1,0736	86
1,0171	12	1,0492	37	1,0697	62	1,0731	87
1,0185	13	1,0502	38	1,0702	63	1,0726	88
1,0200	14	1,0513	39	1,0707	64	1,0720	89
1,0214	15	1,0523	40	1,0712	65	1,0713	90
1,0228	16	1,0533	41	1,0717	66	1,0705	91
1,0242	17	1,0543	42	1,0721	67	1,0696	92
1,0256	18	1,0552	43	1,0725	68	1,0686	93
1,0270	19	1,0562	44	1,0729	69	1,0674	94
1,0284	20	1,0571	45	1,0733	70	1,0660	95
1,0298	21	1,0580	46	1,0737	71	1,0644	96
1,0311	22	1,0589	47	1,0740	72	1,0625	97
1,0324	23	1,0598	48	1,0742	73	1,0604	98
1,0337	24	1,0607	49	1,0744	74	1,0580	99
1,0350	25	1,0615	50	1,0746	75	1,0553	100

**Reinheitsprüfung.** Probe auf fremden Geruch. 5 ccm Essigsäure werden unter Anwendung von Phenolphthalein mit n-Natronlauge neutralisiert. Die Flüssigkeit wird bis eben zum beginnenden Sieden erhitzt und auf ihren Geruch geprüft. Zeigt die Flüssigkeit einen unangenehmen Geruch, etwa nach Rauch oder wie Schiffsteer, so ist die Essigsäure als nur für gewerbliche und nicht für Genußzwecke verwendbar anzusehen.

**Prüfung auf Wasser.** Essigsäure, welche weniger als 1% Wasser enthält, löst sich in allen Verhältnissen in frisch destilliertem Citronen- oder Terpentinöl. 1 Volumen Essigsäure von mindestens 97% gibt beim Schütteln mit 9 Volumen Terpentinöl keine Trübung. Sehr geringe Mengen von Wasser in Eisessig werden beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff an der entstehenden Trübung erkannt. Über die Prüfung von Eisessig auf Wassergehalt siehe auch Schoorl, Pharm. Weekblad 54, 945 bis 949 durch Chem. Centralblatt 1917, II, 831).

Zum Nachweis von Salzsäure werden 5 ccm Essigsäure mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung versetzt; es darf keine Veränderung eintreten.

**Prüfung auf Schwefelsäure.** 20 ccm Essigsäure werden nach Zusatz von 1 ccm n-Kalilauge verdampft. Der Rückstand wird in 20 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure mit Bariumchloridlösung versetzt. Nach 15stündigem Stehen darf keine Abscheidung von Bariumsulfat wahrnehmbar sein. Weniger streng ist die Prüfung des Deutschen Arzneibuches, nach welcher die Lösung (1 + 19) durch Bariumchloridlösung nicht verändert werden darf.

**Prüfung auf Kaliumpermanganat reduzierende Verunreinigungen** (Empyreuma und schweflige Säure). Von reiner Essigsäure kann verlangt werden, daß eine Mischung von 6 ccm mit 10 ccm Wasser und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) innerhalb 15 Minuten die rote Farbe nicht verliert. Die Forderung des Deutschen Arzneibuches, nach welcher die rote Farbe 1 Stunde beständig sein soll, wird häufig von sonst reinen Handelssorten nicht erfüllt.

**Prüfung der Essigsäure auf Ameisensäure und Acetaldehyd.** Eine Mischung von 1 ccm Essigsäure, 10 ccm Wasser, 1 g ameisensäurefreiem Natriumacetat und 5 ccm Quecksilberchloridlösung (1:20) wird eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbade erwärmt; es darf weder Trübung noch Abscheidung eines Niederschlages eintreten. Die Grenze des auf diese Weise noch nachweisbaren Ameisensäuregehaltes liegt bei etwa 0,02%. Mit Hilfe dieser Prüfung wird auch Acetaldehyd nachgewiesen, eine in neuerer Zeit häufig beobachtete Verunreinigung der aus Acetylen hergestellten Essigsäure. Nach dem Zentralblatt für das Deutsche Reich 46, 139; 1918 durch Bayr. Ind.- u. Gewerbeblatt, München, Neue Folge 51, 7; 1919 wird in der „Ergänzung der Essigsäure-Ordnung“ vom 22. April 1917 folgende Prüfung auf Acetaldehyd vorgeschrieben, um die Brauchbarkeit der Essigsäure zu Speisezwecken festzustellen: 50 ccm Essigsäure werden

mit Natronlauge neutralisiert. Sodann werden unter Verwendung eines Kühlers 10 ccm abdestilliert und 2 ccm des Destillats mit 1 ccm fuchsin-schweflicher Säure<sup>1)</sup> versetzt. Tritt hierbei sofort oder binnen 3 Minuten eine starke Violettfärbung auf, so ist die Essigsäure als nur zu gewerblichen Zwecken verwendbar anzusehen. Tritt die Reaktion nur schwach auf oder wird sie erst nach Ablauf von 3 Minuten intensiv, so ist die Essigsäure zu Speisezwecken geeignet. Ist die Gegenwart von Acetaldehyd festgestellt, so wird auf Ameisensäure in dem vom Acetaldehyd befreiten Destillationsrückstande geprüft.

**Quantitative Bestimmung der Ameisensäure in Essigsäure.** Nach Ost und Klein (Chem.-Ztg. 32, 815; 1908) ist für Eisessig die Kohlenoxydmethode die beste. Dieselbe wurde von Wegener (Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 427; 1903) angegeben und beruht auf der Zersetzung, welche die Ameisensäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erleidet. Siehe unter Ameisensäure S. 1089. Für verdünnte Säuren oder Salzlösungen ist diese Methode nicht geeignet. In diesen Fällen wendet man eine der im folgenden beschriebenen Methoden an:

1. Die Permanganatmethode von Lieben (Wiener Monatshefte f. Chemie 14, 746; 1893). Der nach dem Abdestillieren von etwa vorhandenem Acetaldehyd verbleibende Destillationsrückstand (die Essigsäure wird vor der Destillation mit Natronlauge neutralisiert) wird mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, mit einem Überschuß von  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung versetzt und unter öfterem Umschütteln ca. 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit 2 g Kaliumjodid versetzt und das freigewordene Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung = 0,002301 (log. = 0,36192 - 3) g Ameisensäure. Bemerkt wird, daß in saurer Lösung Kaliumpermanganatlösung auch bei Siedehitze nur sehr langsam einwirkt und daß deshalb eine Bestimmung auf diesem Wege nicht gut ausführbar ist.

2. 5 g Essigsäure, die man erforderlichenfalls vom Acetaldehyd befreit hat, werden mit 30 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 5 g ameisensäurefreiem Natriumacetat mit 40 ccm Quecksilberchloridlösung (1 : 20) versetzt. Man erhitzt die Mischung im siedenden Wasserbade am Rückflußkühler 2 Stunden lang. Das abgeschiedene Quecksilberchlorür wird zur Wägung gebracht, wie bei der Bestimmung der Ameisensäure auf S. 1088 beschrieben worden ist. Das gefundene Gewicht desselben mit 0,0975 (log. = 0,98900 - 2) multipliziert, ergibt die gesuchte Ameisensäuremenge (Apoth.-Ztg. 25, 728; 1910).

Die Bestimmung kann auch auf maßanalytischem Wege ausgeführt werden, indem man nach dem Abfiltrieren vom Quecksilberchlorür den Überschuß von Quecksilberchlorür durch Titration mit Kaliumjodid ermittelt (siehe unter Ameisensäure S. 1088).

<sup>1)</sup> 1 g salzsaures Rosanilin wird in 800 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. In die erkaltete Lösung wird schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Überschuß von schweflicher Säure ist zu vermeiden. Man bringt die entfärbte Lösung mit Wasser auf 1 l.

3. Methode von Macnair (Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 398; 1888, siehe auch Heuser, Chem.-Ztg. **39**, 58; 1915). Diese Methode kommt in Betracht, wenn eine größere Menge Ameisensäure in der Essigsäure vorhanden ist. Zunächst wird die Gesamtacidität ermittelt, sodann die Ameisensäure durch Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure völlig oxydiert, die unverändert gebliebene Essigsäure abdestilliert und das Destillat mit n-Natronlauge titriert.

4. Über das sog. Verdrängungsverfahren zur Trennung von Essigsäure und Ameisensäure siehe Heermann (Chem.-Ztg. **39**, 124; 1915) und Lauffmann (Chem.-Ztg. **39**, 575; 1915).

Über den Nachweis und die Bestimmung der Ameisensäure in Essig und Essigessenz siehe Heft 3, S. 17 der vom Kaiserl. Gesundheitsamte herausgegebenen „Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel“, 1912. Siehe auch Fincke (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **25**, 389; 1913).

Prüfung auf Aceton. Nach der amtlichen Anleitung zur Unterscheidung der zu Genußzwecken geeigneten Essigsäuren von solcher Essigsäure, welche nur zu gewerblichen Zwecken Verwendung finden kann, wird in folgender Weise auf Aceton geprüft:

Von der zu untersuchenden Probe werden 100 ccm in einem 250 bis 300 ccm fassenden Glaskölbchen mit wasserfreiem Natriumcarbonat übersättigt. Alsdann wird auf das Kölbchen ein etwa 75 cm langes, zweimal rechtwinklig umgebogenes Glasrohr aufgesetzt, welches als Kühler dient und zu einem Probierglas als Vorlage führt. Die Flüssigkeit im Kölbchen wird sodann vorsichtig erhitzt, bis etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 ccm Flüssigkeit übergegangen ist. Jedenfalls muß mit dem Erhitzen sofort aufgehört werden, sobald der absteigende Schenkel des Glasrohres unten warm zu werden beginnt. Zu dem Destillate fügt man 1 ccm Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,96) und läßt das Probierrohr zur Bindung von dem etwa vorhandenen Aldehyd verschlossen 3 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird 1 ccm einer 15 proz. Natronlauge und hierauf 1 ccm einer frisch bereiteten  $2\frac{1}{2}$  proz. Nitroprussidnatriumlösung zugesetzt. Bei Gegenwart von Aceton entsteht eine deutliche Rotfärbung, die auf tropfenweisen und unter äußerer Kühlung erfolgenden vorsichtigen Zusatz von 50 proz. Essigsäure in Violett oder Rotviolett übergeht. Ist auf diese Weise Aceton deutlich nachweisbar, so ist die Essigsäure als nur zu gewerblichen Zwecken verwendbar anzusehen.

Prüfung auf Beständigkeit gegen Chromsäure. Eisessig, welcher zur Bestimmung der Jodzahl nach Wijs verwendet wird, soll folgender Prüfung entsprechen: 10 ccm Eisessig werden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure und mit 1 Tropfen Kaliumbichromatlösung (1 : 20) versetzt. Die Farbe der Mischung darf innerhalb 30 Minuten nicht in Grün übergehen.

Über Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen von Essigsäureanhydrid in Essigsäure siehe Edwards und Orton (Journ. Chem. Soc. London **99**, 1181 durch Chem. Centralblatt **1911**, II, 528).

Prüfung auf Metalle und Erden. a) Eine Lösung von 20 ccm Essigsäure und 100 ccm Wasser darf beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Veränderung erleiden.

b) Werden 10 ccm Essigsäure mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniaklösung übersättigt, so darf weder durch Schwefelammoniumlösung eine grüne Färbung, noch nach Zusatz von Ammonoxalatlösung Trübung oder Abscheidung eines Niederschlages eintreten.

Prüfung auf Arsen. 2 ccm Essigsäure, mit 6 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, dürfen innerhalb 1 Stunde keine Färbung zeigen. Besser als Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens), welches meistens schwach gelblich gefärbt ist, verwendet man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Natrium in Salzsäure. Man stellt letztere her, indem man 1 Teil unterphosphorigsaures Natrium mit 2 Teilen Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 anreibt und nach 10 Minuten durch Glaswolle von gebildetem Chlornatrium abfiltriert. Dieses Reagens ist vollkommen farblos und empfindlicher als Zinnchlorürlösung.

**Gehaltsbestimmung.** Die mit Wasser verdünnte Essigsäure wird unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit n-Lauge titriert.

1 ccm n-Lauge = 0,06004 (log. = 0,77844 - 2) g Essigsäure.

### Salze der Essigsäure.

Der wichtigste Rohstoff für die Essigsäurefabrikation ist der rohe essigsäure Kalk, welcher von der Holzverkohlungsindustrie in großen Mengen und verschiedenen Reinheitsgraden, als Graukalk oder Braunkalk, produziert wird. Er enthält selten mehr als 83% reines Calciumacetat, in der Regel 3 bis 5% Ameisen-, Propion- und Buttersäure und 12 bis 14% Wasser. Zu seiner Wertbestimmung sind im Laufe der Zeit eine Reihe verschiedener Verfahren in Vorschlag gebracht worden, von denen jedoch nur die Methoden, nach welchen die Essigsäure durch Zusatz einer stärkeren Säure in Freiheit gesetzt, abdestilliert und im Destillate acidimetrisch bestimmt wird, Eingang in die Handelsanalyse gefunden haben. R. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chemie 5, 315; 1866), der vorwiegend diese Methoden ausgebildet hat, schrieb zuerst vor, 5 g essigsäuren Kalk mit 50 ccm Wasser und 50 ccm salpetersäurefreier Phosphorsäurelösung vom spez. Gewicht 1,2 aus einer Retorte bei gelinder Erhitzung bis fast zur Trockne zu destillieren, dann den Inhalt der Retorte mit 50 ccm Wasser zu verdünnen, wieder fast zur Trockne zu destillieren und dieselbe Operation ein drittes Mal zu wiederholen. Die vereinigten Destillate sammelt man in einem Meßkolben von 250 ccm Inhalt, füllt bis zur Marke auf und bestimmt in einem aliquoten Teile des Destillates den Säuregehalt acidimetrisch. Der Rest des Destillates dient zur Prüfung auf Salzsäure und evtl. zur quantitativen Bestimmung derselben. Diese Arbeitsweise hat R. Fresenius später abgeändert (Zeitschr. f. analyt. Chemie 14, 172; 1875), indem er das Nachfüllen des Wassers durch Einleiten von Dampf ersetzte. Man destilliert zunächst bis auf einen kleinen dicklichen

Flüssigkeitsrest ab, läßt hierauf Dampf in die Retorte einströmen und destilliert im Dampfstrom, bis die zuletzt übergehenden Tropfen nicht mehr sauer reagieren (Methode b). Da jedoch auch nach sehr langem Abdestillieren immer noch Substanzen übergehen, die, wenn auch nur äußerst schwach, sauer reagieren und infolgedessen eine willkürliche Beurteilung des Endpunktes, die leicht zu abweichenden Analyseergebnissen führt, möglich ist, wurde die Vorschrift von W. Fresenius und L. Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chemie 47, 597; 1908) in Beziehung auf den Endpunkt der Destillation in folgender Weise näher präzisiert: Man destilliert — unter Erhaltung von Sirupkonsistenz des Retorteninhaltes — zunächst nahezu 500 ccm in einen Meßkolben von  $\frac{1}{2}$  l Inhalt ab und prüft nunmehr, ob blaues Lackmuspapier durch einen von dem unteren Ende des Kühlrohrs herabfallenden Tropfen sofort gerötet wird. Ist dieses der Fall, so wird die Destillation unter Wechsel der Vorlage fortgesetzt, bis etwa weitere 250 ccm Destillat übergegangen sind und die Prüfung in gleicher Weise wiederholt. Man fährt hiermit so lange in gleicher Weise fort, d. h. unter Entnahme weiterer Fraktionen von je 250 ccm, bis ein Tropfen Destillat keine sofortige Rötung von blauem Lackmuspapier hervorruft. Die Destillate werden unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert, die Hauptfraktion mit n-Lauge, etwaige Nachläufe, jeder für sich, mit  $\frac{1}{10}$ -Lauge. Fresenius und Grünhut bemerken, daß die Berücksichtigung solcher Nachläufe nur in äußerst seltenen Fällen erforderlich ist und nahezu immer vermieden werden kann, wenn der Analytiker, bevor er den Dampfstrom anstellt, den Retorteninhalt in ausreichendem Maße bis zur Sirupkonsistenz einengt und des weiteren durch geeignete Flammenregulierung dafür sorgt, daß während der nunmehr folgenden Dampfdestillation eine Verdünnung des Retorteninhaltes nicht wieder erfolgt.

Von anderen Modifikationen der Destillationsmethode seien im folgenden beschrieben:

1. Das Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen (Zeitschr. f. analyt. Chemie 47, 602; 1908). Ein Rundkolben von etwa 500 ccm Inhalt mit weiter Öffnung ist durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung desselben führt eine rechtwinklig gebogene Gaszuleitungsröhre, durch die andere ein Reitmairscher Destillationsaufsatz (Repert. der analyt. Chemie 5, 235; 1885; vgl. auch Zeitschr. f. analyt. Chemie 25, 583), an welchen entweder ein senkrecht absteigender Kugelkühler oder ein schräg absteigender Kühler mit langem, geradem Kühlrohr angeschlossen ist. Zur Ausführung der Bestimmung wägt man in den Rundkolben 5 g essigsäuren Kalk ein, fügt 100 ccm Wasser und 15 ccm Phosphorsäurelösung vom spez. Gewicht 1,7 hinzu, setzt den Kolben auf eine durchbohrte Asbestplatte und destilliert über freier Flamme unter beständigem Durchleiten eines kohlenstofffreien Luftstromes. Die Geschwindigkeit des letzteren sei so groß, daß man die eintretenden Blasen kaum zählen kann. Man destilliert so lange, bis im Kolben nur noch 25 ccm zurückgeblieben sind; dann entfernt man die Flamme.

Wenn nunmehr das Kochen im Kolben völlig aufgehört hat, quetscht man den Gummischlauch zwischen Einleitungsrohr und Natronkalkröhre zusammen, löst die Verbindung mit letzterer und läßt durch einen in den Schlauch eingeschobenen Trichter 50 ccm ausgekochtes, warmes, destilliertes Wasser in den Kolben einlaufen. Hierauf stellt man die Verbindung mit dem Natronkalkrohr wieder her und destilliert unter weiterem Einleiten von kohlenstofffreier Luft wiederum bis auf einen Rest von etwa 25 ccm. In dieser Weise wird noch drei- bis viermal unter jedesmaligem Zusatz von je 50 ccm Wasser operiert. Die Vorlage wird alsdann gewechselt und es werden noch weitere Destillationen unter Zugabe von je 50 ccm Wasser ausgeführt. Das Hauptdestillat, sowie die einzelnen Nachläufe werden je für sich mit n-Natronlauge, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, titriert. Nach Angabe der Farbenfabriken soll man den Versuch beendigen, wenn 2 bis 3 aufeinanderfolgende Nachläufe nahezu den gleichen, sehr geringen Verbrauch an Natronlauge zeigen. Das titrierte Destillat kann, wenn chloridfreie Natronlauge zum Titrieren verwendet worden ist, auf Salzsäure und evtl. auf Phosphorsäure geprüft werden.

2. Verfahren des Vereins für Chemische Industrie in Mainz (Zeitschrift f. analyt. Chemie 47, 604; 1908). 10 g der zu untersuchenden Probe werden in einem etwa 250 ccm fassenden Rundkolben mit 70 bis 80 ccm Wasser und 18 ccm reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,124) übergossen. Man fügt einige Bimssteinstückchen hinzu und destilliert im Dampfbade bei 150 bis 152° ab. Sobald nichts mehr überdestilliert, was schon am Erkalten des Übergangsrohres zu erkennen ist, wird der Dampf abgestellt und der Kolben erkalten lassen. In ihm befinden sich dann noch 15 bis 20 ccm Flüssigkeit. Nach völligem Erkalten werden 50 ccm Wasser zugegeben; dann destilliert man abermals im Dampfbade, wobei wieder 15 bis 20 ccm Rückstand verbleiben. Nunmehr wird über freier Flamme weiter erhitzt und so lange fortgeföhren, bis alle Flüssigkeit überdestilliert ist. Dies ist daran zu erkennen, daß die Masse im Kolben sich blasig aufbläht, dann trocken wird, und daß sich im Übergangsrohre feine Öltröpfchen zeigen. Das gesamte Destillat wird in einem Meßkolben von 250 ccm Inhalt gesammelt und darin zur Marke aufgefüllt. In einem Teil dieses Destillates (75 ccm) wird mittels n-Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator die Gesamtacidität bestimmt. Ein anderer Teil (25 ccm) dient zur Ermittlung des Salzsäuregehaltes unter Benutzung von  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung und  $\frac{n}{20}$ -Ammoniumrhodanidlösung. Die Differenz zwischen Gesamtacidität und Salzsäuregehalt entspricht dem Essigsäuregehalt und wird auf essigsauren Kalk berechnet.

Fresenius und Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chemie 47, 597; 1908) haben die drei Destillationsmethoden, die Methode b nach R. Fresenius, das Verfahren der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. und die Methode des Vereins für chemische Industrie einer vergleichenden Prüfung unterzogen und sie folgern aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen, daß keines der von ihnen geprüften Verfahren eine wirklich genaue Bestimmung der Essigsäure

ermöglicht. Immer wird die Gesamtmenge ihrer flüchtigen Homologen mitbestimmt und als Calciumacetat in Rechnung gestellt. Vermag sonach keine einzige Methode zur Essigsäurebestimmung im rohen essigsauen Kalk strengen wissenschaftlichen Ansprüchen Genüge zu leisten, so kann doch auf der anderen Seite eine jede von ihnen für die Zwecke des Handels und der technischen Betriebskontrolle brauchbar sein, sofern man sich bei ihrer Benutzung nur ein für allemal klar macht, in welcher Beziehung ihre Ergebnisse zu den im Großbetriebe zu erzielenden Ausbeuten an reiner Essigsäure stehen. An Stelle einer exakten Methode muß also, wie so oft in der technischen Analyse, das konventionelle Untersuchungsverfahren treten. Wo eine bestimmte Methode nicht vorgeschrieben ist, sollte man jedenfalls eine solche wählen, welche möglichst frei ist von der Beeinträchtigung des Resultates durch bei der Destillation erst entstehende saure Zersetzungsprodukte. Diesen Anforderungen entspricht in erster Linie das Verfahren der Farbenfabriken, welches sich von dem des Vereins für chemische Industrie durch die bequeme Arbeitsweise unterscheidet.

Eine Trennung der Essigsäure von den höheren Homologen, Propion- und Buttersäure, scheint zur Zeit noch nicht möglich zu sein. Die Methode von Luck (Zeitschr. f. analyt. Chemie 10, 184; 1871) hat sich als unrichtig erwiesen, ebenso diejenige von Haberland (Zeitschr. f. analyt. Chemie 38, 217; 1899), wie aus der experimentellen Nachprüfung durch Schütz (Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 17; 1900) hervorgeht. Erwähnt sei noch das Verfahren von Muspratt (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 204; 1900), welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze in Alkohol beruht.

## Ester der Essigsäure.

### Essigsäureäthylester.

#### Essigäther, Äthylacetat, Äther aceticus.



Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenartigem, erfrischendem Geruch. Essigsäureäthylester löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und in etwa 17 Teilen Wasser. Ungefähr 28 Teile Essigsäureäthylester lösen 1 Teil Wasser.

Vollkommen reiner, wasser- und alkoholfreier Essigsäureäthylester hat das spez. Gewicht 0,9068 bei 15° und siedet bei 77°. Das den Vorschriften des Deutschen Arzneibuches V. entsprechende Präparat hat das spez. Gewicht 0,902 bis 0,906 und siedet zwischen 74 und 77°. Letzteres enthält noch Spuren von Wasser und Alkohol. Spez. Gewichte technischer Sorten:

50 proz.: 0,870 bis 0,880 = 30 bis 32° Bé,

70 proz.: 0,890 = 28° Bé.

**Reinheitsprüfung.** Nicht flüchtige Verunreinigungen: 50 ccm Essigsäureäthylester dürfen nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Freie Säure (Essigsäure):** Eine Mischung von 10 ccm Essigsäureäthylester, 10 ccm Alkohol und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung soll durch einen Tropfen  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge gerötet werden.

**Amylester und Buttersäureester:** Übergießt man Filtrierpapier mit Essigsäureäthylester und läßt denselben bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so darf kein Geruch nach fremden Estern auftreten, sobald der Geruch des Essigsäureäthylesters verschwunden ist.

**Amylalkohol und andere organische Verunreinigungen:** Schichtet man 5 ccm Essigsäureäthylester über 5 ccm konz. Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten innerhalb 15 Minuten keine gefärbte Zone entstehen.

**Wasser und Alkohol:** Schüttelt man 25 ccm Essigsäureäthylester mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung 1 Minute lang kräftig durch, so darf eine kaum merkliche Zunahme des Volumens der Chlorcalciumlösung erfolgen. Schüttelt man mit Wasser, so nimmt das Volumen des Wassers um 2 bis 2,5 ccm zu, infolge Aufnahme von Essigsäureäthylester, aber auch letzterer löst Wasser auf. Ein mehr als zulässiger Wassergehalt ist auch an der trüben Löslichkeit in Benzol erkennbar. 1 ccm offizineller Ester soll sich in 10 ccm Benzol klar lösen. Vollkommen wasserfreier Ester löst sich auch klar in Paraffinöl.

**Bestimmung des Estergehaltes.** 1 bis 1,5 g Essigsäureäthylester werden durch einstündiges Erhitzen unter dem Rückflußkühler mit 50 ccm  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge verseift. Der Überschuß an Lauge wird hierauf unter Anwendung von Phenolphthalein mit  $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurücktitriert. 1 ccm  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge = 0,04404 (log. = 0,64385 - 2) g Essigsäureäthylester. Esterzahl: 637. Der Gehalt betrage mindestens 97%.

**Bestimmung des gesamten Alkoholgehaltes.** Siehe Buttersäureäthylester.

### Essigsäureisoamylester.

#### Amylacetat, Pear-Oil.

$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$ . Molek.-Gew. 130,14.

Amylacetat (Isoamylacetat) ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, birnenartigem Geruch, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. Spez. Gewicht 0,869. Siedep. 138°. Die reinen Handelssorten sieden zwischen 135 und 142°; das spez. Gewicht derselben liegt zwischen 0,867 und 0,869. Das spez. Gewicht von technischen Qualitäten schwankt zwischen 0,865 bis 0,876. Letztere sieden zwischen 125 und 145° und enthalten außer dem Essigsäureamylester noch die Essigsäureester des Äthyl-, Propyl- und Butylalkohols und ferner wechselnde Mengen der freien Alkohole.

**Prüfung auf Verunreinigungen.** Nichtflüchtige Verunreinigungen. 10 ccm Amylacetat dürfen nach dem Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Salzsäure und Schwefelsäure:** Schüttelt man 30 ccm Amylacetat mit 15 ccm Wasser und versetzt man einen Teil des Schüttelwassers mit Silbernitratlösung, so darf höchstens opalisierende Trübung

eintreten. Wird der andere Teil des Schüttelwassers mit Bariumchloridlösung versetzt, so darf auch nach längerem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat eintreten. Häufig zeigt das Schüttelwasser saure Reaktion, die durch geringe Mengen freier Essigsäure verursacht wird.

Alkohol. Schüttelt man 25 ccm Amylacetat mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf nach vollkommener Trennung der Flüssigkeiten das Volumen der Chlorcalciumlösung höchstens um 1 ccm zugenommen haben. Amylacetat kommt in 10 proz., alkoholischer Lösung als Birnenäther in den Handel. Dieses Produkt gibt beim Schütteln mit Chlorcalciumlösung ca. 90% seines Volumens an letzteren ab, wobei man zur Ausschüttelung allerdings besser das mehrfache Volumen Chlorcalciumlösung verwendet. Auf diese Weise läßt sich in vielen Fällen mit hinreichender Genauigkeit der Gehalt an Amylacetat in solchen Handelssorten ermitteln. Das spez. Gewicht ist als Nachweis für den Alkoholgehalt nicht maßgebend, da ein 75- bis 76 proz. Alkohol dasselbe spez. Gewicht hat, wie Amylacetat.

Wasser: Mit der 10fachen Menge Benzol soll Amylacetat eine klare Lösung geben. Vollkommen wasserfreies Amylacetat löst sich in dem angegebenen Verhältnis auch in Petroläther und offizinellem Paraffinöl. Mit letzterem ist die Prüfung besonders empfindlich.

Benzin: Wolff und Rosumoff (Farbenztg. 18, 2641; 1913). Siehe auch Hämmelmann (ebenda S. 2594). Nach den Angaben der erstgenannten Autoren wird die Mischung von Amylacetat mit dem  $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Schwefelsäure (1,80) unter Kühlung durch Umschwenken bewerkstelligt. Schütteln ist zu vermeiden, da sonst infolge der Erwärmung die Neubildung von Kohlenwasserstoffen beschleunigt werden kann. Es ist darauf zu achten, ob die Lösung sofort trübe geworden ist bzw. eine Schicht aufweist. Ist beides nicht der Fall, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß Benzin nicht oder nicht mehr als 5% vorhanden ist. Bei der Ausführung dieser Prüfung hat man sich streng an die gegebene Vorschrift zu halten, da, wie die genannten Autoren und ferner Hämmelmann gefunden haben, durch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Amylacetat sich unter gewissen Bedingungen benzinähnliche Kohlenwasserstoffe bilden und dadurch die Anwesenheit von Benzin vorgetäuscht werden kann.

**Gehaltsbestimmung.** Zur quantitativen Analyse von Amylacetat ermittelt man in der üblichen Weise die Esterzahl. Berechnet: 431,3.

### Essigsäuremethylester.

#### Methylacetat.

$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_3$ . Molek.-Gew. 74,06.

Klare, farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,941. Siedep.  $57^\circ$ .

Die Untersuchung des Essigsäuremethylesters wird in analoger Weise ausgeführt, wie die des Äthylesters.

1 ccm  $n_{\frac{1}{2}}$ -Kalilauge = 0,03703 ( $\log = 0,56855 - 2$ ) g Essigsäuremethylester. Esterzahl: 757,6.

**Gelatine** (vgl. auch Bd. IV).

Die beste Gelatine des Handels besteht aus farblosen oder fast farblosen, dünnen, durchsichtigen Tafeln, welche einen glasartigen Glanz besitzen und weder einen Geschmack, noch einen Geruch aufweisen. Gelatine quillt in kaltem Wasser stark auf, ohne sich zu lösen. In heißem Wasser löst sie sich kolloidal zu einer klebrigen, klaren oder opalisierenden Flüssigkeit, die beim Erkalten noch in der Verdünnung 1 : 100 gallertartig erstarrt. In Alkohol und Äther ist Gelatine unlöslich. Über die Erstarrungspunkte von Gelatinelösungen siehe Cobenzl (Chem.-Ztg. 42, 533; 1918). Nach dem genannten Autor sind die Erstarrungspunkte reiner Gelatinelösungen, sowie der mit Säure versetzten, mit großer Zuverlässigkeit sehr genau bestimmbar und geben einerseits einen klaren Aufschluß über die Güte der Gelatine, andererseits über die Wirkung der Säuren.

Über die Bewertung von Gelatine durch Schmelzpunktsbestimmungen an Gallerten bestimmten Gehaltes siehe Herold (Chem. Ztg. 34, 203; 1910 und 35, 93; 1911).

**Erkennungsproben.** Auf Zusatz von Gerbsäurelösung entsteht selbst in sehr verdünnten, wässrigen Gelatinelösungen ein weißer, flockiger Niederschlag. Gibt man zu einer Mischung von 14 ccm Trikaliumphosphatlösung (40 proz.) und 1 ccm Kupferchloridlösung etwas Gelatinelösung (10 proz.), so entsteht nach einiger Zeit eine violette Färbung (Liesegang, Zeitschr. Chem. Ind. der Kolloide 5, 197, 248; 1909).

**Untersuchung.** Aschebestimmung und Ermittlung des Kupfergehaltes: 10 g Gelatine dürfen nach dem Verbrennen nicht mehr als 0,2 g Rückstand hinterlassen. Nach dem Deutschen Arzneibuch V. benützt man die Asche zur Prüfung auf Kupfer. Der Glührückstand wird in 3 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniaklösung im Überschuß versetzt; es darf keine Blaufärbung entstehen. Nach Plöcker (Chem.-Ztg. 41, 800; 1917) soll sich das Kupfer bei dieser Arbeitsweise ganz oder teilweise dem Nachweis entziehen. Plöcker hat bei seinen Untersuchungen in fast allen Gelatinen verschiedenster Herkunft Kupfer nachweisen können. Nach seinem Verfahren werden 10 g Gelatine im Quarztiegel verascht, die Asche zur Oxydation der Sulfide mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure befeuchtet, zur Trockne eingedampft und nunmehr mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, ammoniakalisch gemacht und in ein Meßgläschen von 10 ccm Inhalt filtriert, Tiegel und Filter mit Wasser nachgespült und Filtrat und Waschwässer auf 10 ccm aufgefüllt. Die so erhaltene, fast stets blaugefärbte Lösung wird nun kolorimetrisch mit einer Normallösung verglichen. Plöcker fand, daß der auf diese Weise ermittelte Kupfergehalt von Gelatinen zwischen 5 und 30 Teilen auf 1 Million schwankt; völliges Fehlen von Kupfer hat er nur in sehr wenigen Fällen feststellen können.

**Säuregehalt:** Nach E. Merck (Jahresberichte 1910, 31) ist im Handel keine Gelatine anzutreffen, welche völlig frei von Säure ist. In den feinsten Handelssorten wurde bis zu 1% freie Säure (auf Schwefel-

säure berechnet) gefunden. Nimmt man einen Säuregehalt von 1% als zulässiges Maximum an, so muß die Gelatine folgender Prüfung entsprechen: Eine warme Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser muß nach Zusatz von 0,2 ccm n-Kalilauge rotes Lackmuspapier blau färben.

**Schweflige Säure:** Nach dem Deutschen Arzneibuch V. wird in folgender Weise geprüft: Man läßt 5 g Gelatine in einem weithalsigen Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt mit 30 ccm Wasser quellen, löst dann bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade, fügt 5 g Phosphorsäure hinzu, verschließt das Kölbchen lose mit einem Korken, an dessen Unterseite ein am unteren Ende angefeuchteter Streifen Kaliumjodstärkepapier befestigt ist, und erwärmt unter öfterem, vorsichtigem Umschwenken auf dem Wasserbade. Innerhalb einer Viertelstunde darf keine vorübergehende oder bleibende Blaufärbung des Papierstreifens auftreten.

Nach Frerichs (Apoth.-Ztg. 31, 223; 1916) gelingt der Nachweis am besten, wenn man das Papier nur mit Stärkelösung 1 : 100 getränkt und getrocknet vorrätig hält und es erst beim Gebrauch mit einer frisch hergestellten Lösung von Kaliumjodat (0,01 g in 10 bis 12 Tropfen Wasser) anfeuchtet. Ist viel schweflige Säure vorhanden, so kann es vorkommen, daß, wenn dieselbe längere Zeit auf das Reagenspapier einwirkt, die Blaufärbung verschwindet. Erneutes Befeuchten mit Kaliumjodatlösung ruft sie jedoch wieder hervor.

Siehe auch Linke (Apoth.-Ztg. 27, 671; 1912), Jungclaussen (Apoth.-Ztg. 27, 642; 1912), v. Bruchhausen (Apoth.-Ztg. 27, 753; 1912) und Krauß (Apoth.-Ztg. 27, 878; 1912).

**Bestimmung der schwefligen Säure.** Nach W. Lange (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 32, 144; 1909 durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1909, II, 473) gelingt die Titration der Gelatine-lösung mit Jodlösung mit ausreichender Genauigkeit nur bei reiner Gelatine, nicht jedoch bei den Handelssorten. Es muß daher das Destillationsverfahren angewendet werden. Siehe auch Buttenberg und Stüber (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 12, 408; 1906). Lange macht darauf aufmerksam, daß kleine Mengen von Schwefelsäure auch aus einer von schwefliger Säure freien Gelatine erhalten werden. Aus seinen Untersuchungen von 32 Proben Speisegelatine ergibt sich ein Durchschnittsgehalt von 0,105%  $\text{SO}_2$  (0,002 bis 0,467%). 10 Proben enthielten mehr als 0,125%  $\text{SO}_2$ .

Auch Leffmann und H. La Wall (The Analyst 35, 271; 1911, durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 23, 277; 1912) haben eine Anzahl von Gelatinen des Handels auf schweflige Säure untersucht. Die Gelatinelösung wurde nach Zusatz von Phosphorsäure im Kohlendioxidstrom destilliert, das Destillat in einem Überschuß von Jodlösung aufgefangen und die Schwefelsäure als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. Von 86 Proben enthielten zwei mehr als 50 Teile  $\text{SO}_2$ , von den übrigen nur sechs nicht über 15 Teile in 1 000 000 Teilen, 18 Proben zeigten Spuren und die meisten übrigen weniger als 10 Teile.

Dem Gehalt der Gelatine an schwefliger Säure ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken, wenn dieselbe zur Herstellung von Nährböden für bakteriologische Zwecke Verwendung finden soll.

Arsen. Köpke (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 38, 200; 1912, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 55, 79; 1916) hat Gelatinen verschiedener Herkunft auf Arsen untersucht und in allen Sorten die Anwesenheit von Arsen konstatiert, wenn auch teilweise nur in nicht bestimmbar Mengen. Eine Gelatine enthielt 0,3 mg As in 10 g.

Wasser. Den Wassergehalt der Gelatine bestimmt man durch Trocknen bei 105°. Ein gutes Präparat sollte nicht mehr als 15% Wasser enthalten.

Über Speisegelatine und Verfälschungen siehe Kühl (Chem.-Ztg. 41, 481; 1917). Nach Kühl liefert die Gelatinierprobe den sichersten Anhalt, ob reine Gelatine vorliegt; denn nur eine wirklich gute, glutinreiche Gelatine besitzt die Fähigkeit, in der Lösung 1 : 100 noch beim Erkalten eine Gallerte zu bilden. Zum Lösen der Gelatine verwendet man destilliertes Wasser von etwa 60°, die erhaltene Lösung läßt man möglichst rasch, also an einem kühlen Orte, sich abkühlen. Nach Kühl enthält eine Gelatine, welche in wässriger Lösung 1 : 100 noch beim Erkalten gelatiniert, nicht 2% Asche, sondern zwischen 1,4 bis 1,5%. Kupfersalze hat er in Gelatine niemals nachweisen können.

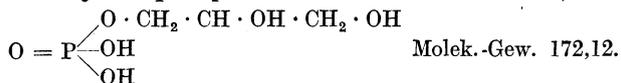
Über die Untersuchung der Handelsgelatine unter Berücksichtigung ihrer Brauchbarkeit für die Papierfabrikation siehe Sindall und Bacon (The Analyst 39, 20; 1914 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 57, 388; 1918).

Von besonderer Bedeutung für die Papierfabrikation ist die Bestimmung der Viscosität, welche die genannten Autoren mittels des Viscosimeters von Fernbach (Fernbach, Glues and Gelatins) ausführten. Über Viscositätsbestimmung siehe auch Fels (Chem.-Ztg. 25, 23; 1901). Zur Bewertung der Gelatine empfehlen Sindall und Bacon die Chondrinogenreaktion, welche in der Weise ausgeführt wird, daß man 10 g Gelatine mit 200 ccm einer 5proz. Salpetersäure auf 60° erhitzt, bis die opaleszierende oder trübe Lösung unter Abscheidung eines Niederschlages vollkommen klar wird. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Bei handelsüblicher Gelatine wurden von den Genannten 0,09 bis 0,54% gefunden.

Über die Prüfung der Gelatine für photographische Zwecke siehe Eder (Jahrb. der Photogr. u. Reprod.-Technik 1909, S. 179).

Gelatina sterilisata Merck für Injektionszwecke ist eine 10proz. Lösung einer aus Knochen und Bindegewebe notorisch gesunder Tiere unter Beachtung aller aseptischen Kautelen hergestellten Gelatine, aufs sorgfältigste sterilisiert und durch Tierversuche auf Unschädlichkeit geprüft.

### Glycerinphosphorsäure und deren Salze <sup>1)</sup>.



Die Glycerinphosphorsäure kommt als wässrige Lösung mit einem Gehalt von 20, 25 und 50% in den Handel.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben der chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt.

## 50 proz. wässrige Lösung.

Klare, farblose und geruchfreie, ölige Flüssigkeit, welche sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löst. Spez. Gewicht: 1,255 bis 1,265.

**Erkennungsproben.** Versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniaklösung bis zur schwach alkalischen Reaktion und fügt Calciumchloridlösung hinzu, so entsteht eine voluminöse, gallertartige Fällung. Das Filtrat von diesem Niederschlage trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines weißen Niederschlages, der sich beim Erkalten wieder vollständig auflöst.

Wird die Lösung von Glycerinphosphorsäure mit Ammoniummolybdatlösung versetzt, so tritt zunächst keine Veränderung ein, erst bei längerem Erwärmen scheidet sich ein gelber Niederschlag ab.

**Reinheitsprüfung.** Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von 2 ccm Glycerinphosphorsäure in 20 ccm Wasser darf weder durch Bariumchloridlösung verändert, noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisierend getrübt werden.

Die wässrige Lösung (1 : 5) darf weder durch verdünnte Schwefelsäure, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

Die Lösung von 2 ccm Glycerinphosphorsäure in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von Natriumacetatlösung durch Ammoniumoxalatlösung nicht sofort getrübt werden.

**Gehaltsbestimmung.** 10 g Glycerinphosphorsäure (50 proz.) werden in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt auf 100 ccm verdünnt. 20 ccm dieser Lösung werden mit n-Lauge zunächst gegen Methylorange und nach erfolgtem Farbumschlag weiter gegen Phenolphthalein titriert. Gegen beide Indikatoren soll annähernd die gleiche Menge n-Lauge verbraucht werden. Eine etwaige Differenz darf 0,3 ccm nicht übersteigen (fremde Säuren). 1 ccm n-Lauge (gegen Methylorange) = 0,17212 (log. = 0,23583 - 1) g Glycerinphosphorsäure.

## 25 proz. wässrige Lösung.

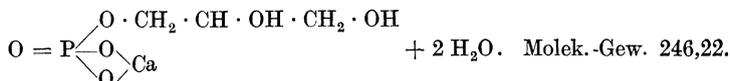
Spez. Gewicht: 1,123 bis 1,128.

## 20 proz. wässrige Lösung.

Spez. Gewicht: 1,095 bis 1,104.

## Salze der Glycerinphosphorsäure.

## Glycerinphosphorsaures Calcium.



Weißes Pulver, welches in 40 Teilen kaltem Wasser löslich ist. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier alkalisch.

**Erkennungsproben.** Wird die kaltbereitete, klare Lösung (1 : 40) zum Sieden erhitzt, so erfolgt Abscheidung eines weißen Niederschlages,

der sich beim Erkalten vollständig auflöst. Mit Ammoniumoxalatlösung gibt die wässrige Lösung einen weißen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

**Reinheitsprüfung.** Die kaltbereitete, wässrige Lösung (1 : 40) darf nach Zusatz von 25 ccm Ammoniummolybdatlösung keinen gelben Niederschlag abscheiden.

Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung (1 : 40) darf durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Die wässrige Lösung (1 : 40) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

1 g glycerinphosphorsaures Calcium soll nach dem Glühen 0,51 bis 0,53 g Rückstand hinterlassen.

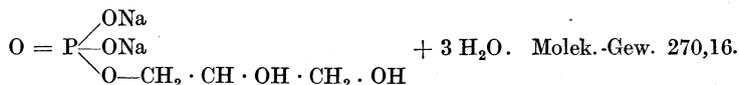
**Gehaltsbestimmung.** Man titriert die Lösung von 1 g glycerinphosphorsurem Calcium in 50 ccm Wasser unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit n-Salzsäure.

1 ccm n-Salzsäure = 0,07104 (log. = 0,85150 - 2) g  $P_2O_5$  und = 0,24622 (log. = 0,39132 - 1) g  $CaPO_4 \cdot C_3H_7O_2 + 2 H_2O$ .

Fügt man zu der gegenüber Methylorange neutralen Lösung Phenolphthaleinlösung und titriert nun mit n-Kalilauge, so soll bis zum Eintritt der Rotfärbung ebensoviel n-Kalilauge verbraucht werden, wie zur ersten Titration n-Salzsäure erforderlich war.

Anmerkung. Neben dem beschriebenen neutralen Calciumsalz befindet sich noch ein saures Salz im Handel, welches sich leichter in Wasser löst, dessen Lösung aber nach einiger Zeit einen weißen Niederschlag abscheidet.

### Glycerinphosphorsaures Natrium.



Das glycerinphosphorsaure Natrium kommt als 100 proz. Präparat, kristallisiert und gepulvert, ferner als 75 proz. und 50 proz. Lösung in Form einer zähflüssigen Masse und als sirupdicke Flüssigkeit in den Handel. Das 100 proz. glycerinphosphorsaure Natrium ist sehr hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen reagieren gegen Lackmuspapier alkalisch.

**Erkennungsproben.** Die wässrige Lösung von glycerinphosphorsurem Natrium (1 : 20) wird durch Calciumchloridlösung nicht verändert; erhitzt man die Mischung zum Sieden, so erfolgt Abscheidung eines weißen Niederschlages, der sich beim Erkalten auflöst.

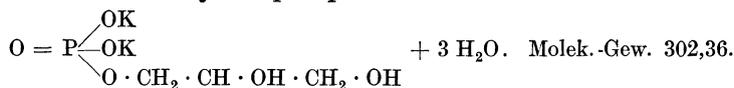
Beim Erhitzen verkohlt glycerinphosphorsaures Natrium. Die Lösung des Glührückstandes in Salpetersäure gibt mit Ammoniummolybdatlösung die Phosphorsäurereaktion.

Die **Reinheitsprüfung** erstreckt sich auf den Nachweis von Sulfat, Chlorid, Schwermetalle, Kalk und nicht veresterte Phosphorsäuren, die wie beim glycerinphosphorsuren Calcium ausgeführt wird. Für diese Prüfungen wird die 5 proz. wässrige Lösung verwendet.

Ebenso wird die **Gehaltsbestimmung** ausgeführt, wie bei glycerinphosphorsaurem Calcium angegeben wurde.

1 ccm n-Salzsäure = 0,07104 (log. = 0,85150 - 2) g  $P_2O_5$  und = 0,27016 (log. = 0,43162 - 1) g  $Na_2PO_4 \cdot C_3H_7O_2 + 3H_2O$ .

### Glycerinphosphorsaures Kalium.

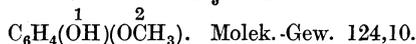


Glycerinphosphorsaures Kalium gelangt als 100proz. Präparat in Form einer farblosen oder schwach gelb gefärbten, teigartigen Masse, ferner als 75proz. und 50proz. Lösungen, sirupartige Flüssigkeiten, in den Handel. Die Lösungen reagieren gegen Lackmuspapier alkalisch.

Die Erkennungsproben, Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung werden ausgeführt, wie bei glycerinphosphorsaurem Calcium und Natrium angegeben wurde.

1 ccm n-Salzsäure = 0,07104 (log. = 0,85150 - 2) g  $P_2O_5$  und 0,30236 (log. = 0,48052 - 1) g  $K_2PO_4 \cdot C_3H_7O_2 + 3H_2O$ .

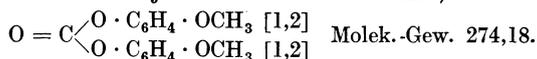
### Guajakol.



Guajakol bildet entweder eine klare, farblose, lichtbrechende, ölige Flüssigkeit oder farblose Krystalle, welche bei 28° schmelzen. Siedepunkt 205°. Guajakol löst sich in etwa 60 Teilen Wasser und ist leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Erkennungsproben.** In der wässerigen Lösung erzeugt 1 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung eine blaue Färbung, welche sofort in Rotbraun übergeht, in der alkoholischen Lösung hingegen eine grüne, durch Blau bald in Grünbraun übergehende Färbung. (Weitere Erkennungsproben vgl. Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 465.)

**Reinheitsprüfung.** Eine Mischung von 1 Volumteil Guajakol mit 2 Volumteilen Natronlauge soll klar sein und nach dem Verdünnen mit 10 Volumteilen Wasser klar und farblos bleiben. — Eine Mischung von Guajakol mit 2 Raumteilen Kalilauge soll nach kurzer Zeit zu einer weißen Krystallmasse erstarren. — Guajakol soll sich in kalter konz. Schwefelsäure farblos lösen. Guajakol und Kreosol lassen sich nach Kahn (Deutsch-Amerik. Apoth.-Ztg. 28, 67 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 464; 1911) durch folgende Reaktion leicht unterscheiden. Beide Körper geben, in Kalilauge gelöst, mit Bromwasser eine dunkelgrüne Farbe; aber während bei der Guajakollösung die grüne Farbe beim Stehen oder Erhitzen in Gelb oder Braun und nach Zusatz von Wasser in Grünlich übergeht, entsteht bei der Lösung des Kreosols eine dunkelrote Farbe. Das pharmazeutisch wichtigste Guajakolpräparat ist das Guajakolcarbonat.

**Guajacolcarbonat. Duotal<sup>1)</sup>.**

Guajacolcarbonat, der Kohlensäureester des Guajacols, ist ein weißes, krystallinisches Pulver, fast geruchlos und geschmackfrei, von neutraler Reaktion. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Schmelzpunkt zwischen 86° und 88°. Guajacolcarbonat enthält 90,5% Guajacol.

**Erkennungsproben.** 0,2 g Guajacolcarbonat werden unter Erwärmen mit einer Mischung von je 5 ccm Alkohol und Kalilauge verseift. Man verdampft den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Letzterer wird von der wässrigen Lösung getrennt und verdunstet. Es hinterbleibt ein nach Guajacol riechender öliges Rückstand, dessen Lösung in 1 bis 2 ccm Alkohol nach Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine grüne Farbe annimmt.

Kocht man 0,2 g Guajacolcarbonat mit 10 ccm vollkommen klarer, alkoholischer Kalilauge (1 g KOH in 20 ccm absolutem Alkohol) einige Minuten lang, so scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen beim Übergießen mit einer Säure reichlich Kohlendioxyd entwickelt.

Fügt man zur Lösung von 0,2 g Guajacolcarbonat in 3 ccm konz. Schwefelsäure einige Tropfen einer 0,5proz. Natriumnitritlösung, so entsteht eine rotviolette Färbung.

**Reinheitsprüfung.** Die Lösung von 0,5 g Guajacolcarbonat in 10 ccm heißem Alkohol darf Lackmuspapier nicht verändern; nach Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung darf Blau- oder Grünfärbung nicht eintreten (freies Guajacol).

Werden 10 ccm Wasser mit 1 g Guajacolcarbonat geschüttelt und filtriert, und wird das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung versetzt, so darf keine Veränderung eintreten.

0,2 g Guajacolcarbonat sollen sich in 2 ccm konz. Schwefelsäure farblos auflösen.

0,5 g Guajacolcarbonat dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Hexamethylentetramin.**

Hexamethylentetramin ist ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen verflüchtigt, ohne zu schmelzen. Es löst sich in 1,5 Teilen Wasser und in 10 Teilen Alkohol (ca 85 Gew.-Proz.). Die Lösungen reagieren gegen Lackmuspapier alkalisch.

**Erkennungsproben.** Wird die wässrige Lösung (1 : 20) mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so tritt der Geruch nach Formaldehyd auf. Fügt man hierauf Natronlauge im Überschuß hinzu und erwärmt von neuem, so entweicht Ammoniak.

<sup>1)</sup> Name geschützt.

Die wässrige Lösung (1 : 20) gibt mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, der im Überschuß von Hexamethylentetraminlösung löslich ist.

Wird eine Mischung von 0,1 g Hexamethylentetramin, 0,1 g Salicylsäure und 5 ccm konz. Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, so entsteht eine carminrote Färbung.

Hexamethylentetramin reagiert wie Formaldehyd gegen Fuchsin-schwefligsalzsäure, jedoch tritt nach Fincke (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **27**, 252; 1914) die Reaktion langsamer ein, als bei Formaldehyd, da die Spaltung des Hexamethylens in kurzer Zeit nicht vollständig ist. Immerhin ist nach Fincke eine Hexamethylentetraminkonzentration 1 : 200 000 in farbloser Lösung nach 15stündigem Stehen noch erkennbar.

Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. **1916**, 466.

Über den mikrochemischen Nachweis von Hexamethylentetramin mit Jod-Jodkaliumlösung (1 : 1 : 100) siehe C. van Zijp (Pharm. Weekbl. **55**, 45 durch Chem. Centralblatt **1918**, I, 773).

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1 : 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Bariumnitratlösung verändert werden.

Die wässrige Lösung (1 : 100) darf nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Wird die wässrige Lösung (1 : 20) nach Zusatz von 5 Tropfen Neßlers Reagens zum Sieden erhitzt, so darf weder Färbung noch Trübung eintreten (Ammoniumsalze, Paraformaldehyd). Bei Zusatz einer größeren Menge von Neßlers Reagens und längerem Kochen tritt auch bei einem einwandfreien Präparat Ammoniakabspaltung und infolgedessen Reaktion mit Neßlers Reagens ein.

Hexamethylentetramin darf nach dem Erhitzen nicht mehr als 0,1% Rückstand hinterlassen.

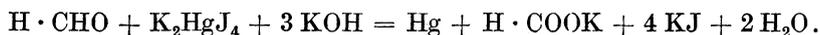
**Gehaltsbestimmung.** 1 g Hexamethylentetramin wird mit 40 ccm n-Schwefelsäure auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, wobei Formaldehyd abgespalten, während das Ammoniak durch die Schwefelsäure gebunden wird. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis kein Formaldehydgeruch mehr wahrnehmbar ist. Schließlich wird der Rückstand in 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert. Base (Pharmaz. Ztg. 1907, S. 851):



1 ccm n-Schwefelsäure = 0,035035 (log. = 0,54450 - 2) g Hexamethylentetramin. 1 g Hexamethylentetramin = 28,6 ccm n-Schwefelsäure.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung des Hexamethylentetramins wurde von Stüwe (Arch. d. Pharmazie **252**, 433; 1914) angegeben, welche auf folgenden Vorgängen beruht. Erhitzt man

Hexamethylentetramin mit verdünnten Säuren, so spaltet es sich nach der oben angegebenen Gleichung in seine Komponenten. Versetzt man nun die Formaldehydlösung mit Quecksilberchloridkaliumjodidlösung und Natronlauge, so findet sofort Reduktion zu metallischem Quecksilber statt:



Das Quecksilber wird nach dem Ansäuern in einem Überschuß von  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung gelöst und der Überschuß an Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: 0,5 g Hexamethylentetramin werden in einem 250-ccm-Kolben mit 100 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (25 proz.) versetzt. Auf den Kolben setzt man mittels Korken ein ca. 70 cm langes Glasrohr und erwärmt  $\frac{1}{4}$  Stunde im Wasserbade. Dann läßt man erkalten und spült den etwa in die Glasröhre gestiegenen Formaldehyd in den Kolben zurück, nimmt das Glasrohr ab und füllt bis zur Marke auf. Hierauf stellt man sich Neßlers Reagens nach folgender Vorschrift her: Man löse 1 g Quecksilberchlorid in 20 g Wasser, gebe 0,5 g Gummi arabic. und 3 g Kaliumjodid hinzu und schwenke um bis zur Lösung. Alsdann setzt man 10 ccm Natronlauge (15 proz.) hinzu und läßt dazu 10 ccm = 0,02 g Substanz der obigen Lösung fließen. Nach einigem Umschwenken säuere man mit 20 ccm verdünnter Essigsäure an. Sollte die Flüssigkeit dadurch warm geworden sein, so kühle man ab, um dann mit 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung das ausgeschiedene Quecksilber wieder in Lösung zu bringen, und titriere den Jodüberschuß mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurück.

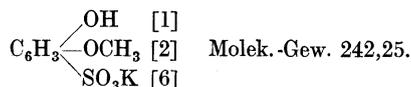
1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,001168 (log. = 0,06744 - 3) g Hexamethylentetramin.

Siehe auch W. O. Emery und C. D. Wright (Journ. Ind. and Eng. Chem. 10, 605, Referat im Chem. Centralbl. 1919, II, 209).

Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung des Hexamethylentetramins geben R. J. Collins und P. J. Hanzlik (Journ. of biol. Chemistry 25, 231, durch Chem. Centralblatt 1916, II, 1075) an.

### Kaliumguajacolsulfonat. Thiocol<sup>1)</sup>.

#### Kalium sulfogujacolicum.



Weißes, fast geruchloses, krystallinisches Pulver, welches in 7,5 Teilen Wasser löslich ist. Die wässrige Lösung bläut Lackmuspapier schwach.

**Erkennungsreaktionen.** Kaliumguajacolsulfonat schmilzt beim Erhitzen und verbrennt schließlich unter starkem Aufblähen. Die wässrige Lösung reduziert Silbernitratlösung und wird durch Eisenchlorid-

<sup>1)</sup> Name geschützt.

lösung violettblau gefärbt, welche Färbung durch Ammoniaklösung unter Abscheidung brauner Flocken verschwindet.

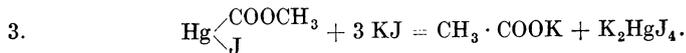
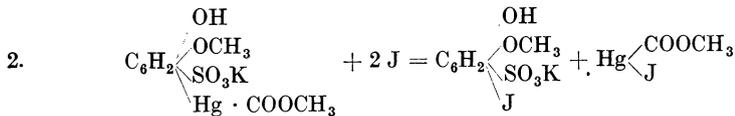
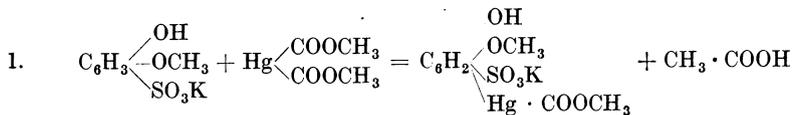
Wird die wässrige Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, so färbt sie sich nach einiger Zeit rot.

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1 : 20) darf weder durch Bariumnitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

Wird die wässrige Lösung (1 : 100) unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure titriert, so dürfen nicht mehr als 2,5 ccm erforderlich sein.

Der durch Trocknen bei 100° entstehende Gewichtsverlust darf nicht mehr als 2,5% betragen.

**Gehaltsbestimmung.** Von Rupp (Arch. d. Pharmazie 256, 192; 1918) ist eine Methode, welche sich auf die Mercurierbarkeit der Guajacolsulfosäure und die leichte Ersetzbarkeit des Quecksilbers durch Jod bzw. Jodjodkalium gründet, angegeben worden. Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



Für die Ausführung gibt Rupp folgende, aus zahlreichen Versuchsreihen hervorgegangene Vorschrift an:

0,2 g guajacolsulfosaures Kalium und 0,3 g gelbes Quecksilberoxyd werden in einem 2 bis 3 cm weiten Reagierrohr mit einem Glasstabe zusammengerieben und mit einem Gemisch aus 2 ccm verdünnter Essigsäure und 15 ccm Wasser verrührt. Nach erfolgter Lösung wird das Reagierrohr (nebst Glasstab) in ein bereits siedendes Wasserbad gesetzt und darin 30 Minuten lang erhitzt. Hierauf wird abgekühlt und der Reagierrohrinhalt mit 30 bis 50 ccm Wasser in einen Titrierkolben übergespült, der mit 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und 1 bis 1,5 g Kaliumjodid besetzt worden war. Nach dem Umschwenken und 2 bis 3 Minuten Zuwartens wird der Jodüberschuß mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat-lösung zurücktitriert. Der Verbrauch hiervon betrage höchstens 9 ccm, entsprechend einem Mindestverbrauch von 16 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung für 0,2 g guajacolsulfosaures Kalium, entsprechend einem Mindestgehalt von 96,9% (berechnet 16,5 ccm).

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,012112 (log = 0,08321 - 2) g guajacolsulfosaures Kalium.

Rupp bemerkt noch, daß der Guajacolsulfonatgehalt eines Mischpräparates jedoch nicht genau berechenbar ist, weil bei fallender Konzentration des Kaliumguajacolsulfonats aber gleichbleibender Mercuriacetatkonzentration Titrationsüberwerte infolge von Bildung dimercurierten Produktes auftreten.

Über die Bestimmung des guajacolsulfosauren Kaliums durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung siehe Grau (Bull. Scienc. Pharmacol. **27**, 566; 1920 durch Chem. Centralbl. **1921**, II, 685). Nach den Angaben von Grau werden brauchbare Resultate erhalten, wenn man 10 ccm einer Lösung von 0,1 bis 0,15 g guajacolsulfosaurem Kalium in 100 ccm Wasser mit 100 ccm Wasser, 30 ccm Schwefelsäure (1 : 4) auf 60 bis 65° erwärmt und mit  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung titriert. 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung = 0,00141 (log = 0,14922 - 3) g guajacolsulfosaures Kalium.

### Kreosotcarbonat. Kreosotal<sup>1)</sup>.

Eine Mischung von Kohlensäureestern der verschiedenen Bestandteile des Kreosots, hauptsächlich des Guajacols und des Kresols.

Kreosotcarbonat ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von öligem Konsistenz, fast geruchlos. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Beim Stehen bei niedriger Temperatur scheiden sich Krystalle von Guajacolcarbonat aus. Spez. Gewicht bei 25°: 1,145 bis 1,170.

**Erkennungsproben** siehe Guajacolcarbonat.

**Reinheitsprüfung.** Das Präparat darf nicht nach Kreosot schmecken und darf keinen stechenden Geruch besitzen.

Die Lösung von 1 g Kreosotcarbonat in 10 ccm Alkohol darf durch Eisenchloridlösung nicht verändert werden.

0,2 g Kreosotcarbonat sollen sich in 2 ccm konz. Schwefelsäure mit hellgelber, nicht mit dunkelbrauner Farbe lösen.

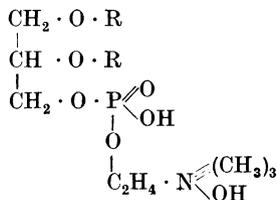
0,3 g Kreosotcarbonat dürfen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

### Lecithin<sup>2)</sup>

aus Hühnereigelb.

Das Lecithin, wie es medizinisch verwendet wird, ist keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemenge der verschiedenen gesättigten und ungesättigten Phosphatide des Eigelbs.

Die allgemeine Formel der Lecithine ist die folgende:



<sup>1)</sup> Name geschützt.

<sup>2)</sup> Nach den Angaben der chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt.

Im Lecithinmolekül sind zwei Hydroxylgruppen des Glycerins durch gleiche oder verschiedene Fettsäurereste *R* (Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure) ersetzt, während an Stelle der dritten Hydroxylgruppe der Phosphorsäurerest getreten ist. Die Phosphorsäure ist gleichzeitig mit dem Cholin esterartig verbunden.

Das Lecithin stellt eine wachsartige, knetbare, gelbbraune Substanz dar, welche aus der Luft Sauerstoff und Feuchtigkeit aufnimmt und dabei unter Dunkelfärbung und Annahme eines unangenehmen ranzigen Geruches schmierig wird. Lecithin löst sich in Alkohol, Äther und Chloroform und ist in Wasser unlöslich.

**Erkennung.** Wird die alkoholische Lösung des Lecithins mit einer alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid versetzt, so entsteht ein gelblichweißer Niederschlag.

Zur einwandfreien Identifizierung ist der Nachweis der Glycerinphosphorsäure und des Cholins, ferner die Ermittlung des Durchschnittsmolekulargewichtes der Fettsäuren notwendig. Diese Untersuchung wird in folgender Weise ausgeführt: Man läßt die Lösung von 3 g Lecithin in 20 ccm Alkohol in 200 ccm Barytwasser einfließen, erwärmt die Emulsion unter häufigem Umschütteln 1 Stunde lang im siedenden Wasserbade und filtriert, wobei man trachtet, daß der Niederschlag nicht auf das Filter gelangt, sondern im Kolben zurückbleibt. Der Rückstand wird mit 20 ccm Alkohol 5 Minuten lang im siedenden Wasserbade erwärmt und der Alkohol sodann abgegossen. Diese Behandlung wird noch einmal wiederholt. Der im Kolben zurückbleibende Rückstand, bestehend aus den Bariumsalzen der Fettsäuren neben Bariumcarbonat, wird mit Salzsäure versetzt und die Mischung im Scheidetrichter wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden einmal mit Wasser gewaschen, um etwa anhaftende Salzsäure zu entfernen. Nach Trennung vom Wasser wird der Äther in einem gewogenen Kölbchen abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet, gewogen und in 10 ccm n-Kalilauge gelöst. Die Lösung wird mit n-Salzsäure titriert (Phenolphthalein als Indikator). Wird mit *a* die Fettsäuremenge in Gramm, mit *b* die Anzahl der Kubikzentimeter n-Kalilauge, welche zur Neutralisation erforderlich waren, bezeichnet, dann ist das Molekulargewicht  $\frac{a \cdot 1000}{b}$ , wobei vorausgesetzt

wird, daß die Säuren einbasisch sind. Das so ermittelte Durchschnittsmolekulargewicht der Fettsäuren soll zwischen 265 und 284 liegen.

In das Filtrat, welches nach dem Verseifen des Lecithins mit Barytwasser erhalten wurde, wird Kohlendioxyd eingeleitet, die Mischung sodann bis etwa auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserbade vollständig eingedampft und der Abdampfrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei Cholin in Lösung geht, während glycerinphosphorsaures Barium als Rückstand verbleibt. Die alkoholische Cholinlösung wird mit Salzsäure vorsichtig bis zur neutralen Reaktion versetzt und eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Cholinchlorid kann in das Goldsalz übergeführt werden, welches durch Schmelzpunkt (264°), sowie

durch Bestimmung des Goldgehaltes näher identifiziert werden kann. Wird der in Alkohol unlösliche Rückstand von glycerinphosphorsaurem Barium mit Soda geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, filtriert, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Ammoniummolybdatlösung versetzt, so erfolgt Abscheidung des bekannten gelben Niederschlages.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Lecithin soll sich in 12,5 ccm absolutem Alkohol vollkommen klar lösen.

Wird eine Lösung von 0,5 g Lecithin in 10 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung tropfenweise mit n-Kalilauge versetzt, so sollen bis zum Eintritt der Rotfärbung höchstens 4 Tropfen erforderlich sein.

Auf Cholesterin wird nach Cohn (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1913, 59) in folgender Weise geprüft. Man übergießt ca. 1 g Lecithin mit frisch destilliertem Aceton und läßt ca. 2 Stunden stehen. Sodann wird das Aceton abgossen und in einer Porzellanschale verdampft. Der Rückstand wird mit Essigsäureanhydrid erwärmt, die Lösung filtriert und nach dem Erkalten vorsichtig mit wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt (Liebermannsche Cholestolreaktion). Bei Gegenwart von Cholesterin entsteht an der Einflußstelle eine rotblaue Färbung, welche bald in Violett, Blaugrün und schließlich in ein sehr beständiges Dunkelgrün übergeht.

**Bestimmung des Phosphorgehaltes.** In einem Porzellantiegel (zweckmäßiger Silbertiegel) wägt man etwa 1 g Lecithin genau ab, gibt 6 g einer Mischung von 3 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat und 1 Teil Natriumnitrat hinzu, knetet mit einem Spatel gut durch, wischt denselben mit einem Stückchen Filtrierpapier ab und gibt dasselbe ebenfalls in den Tiegel. Man erhitzt den Tiegel bei aufgelegtem Deckel zunächst über kleiner Flamme, später stärker, bis die Kohle vollständig verbrannt ist. Den erkalteten Tiegel bringt man in ein Becherglas, welches etwa 50 ccm Wasser enthält und erwärmt, bis der Inhalt des Tiegels vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung gibt man in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt, spült mit Wasser nach und füllt bis zur Marke auf. 20 ccm dieser Lösung werden in einem Becherglase mit Salpetersäure neutralisiert und mit soviel Wasser versetzt, daß das Gesamtvolumen 30 ccm beträgt. Zu dieser Lösung gibt man 20 ccm einer Mischung von 3 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,836 bis 1,841) und 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), erhitzt über dem Drahtnetz, bis die ersten Blasen aufsteigen, entfernt die Flamme, schwenkt einige Sekunden lang um und gießt in die Mitte der Mischung 50 ccm Sulfatmolybdänreagens<sup>1)</sup>. Man läßt die Mischung 4 bis 5 Stunden lang stehen, filtriert durch einen bei 100° getrockneten, an der Luft wieder erkalteten und ge-

<sup>1)</sup> 100 g Ammoniumsulfat werden in 900 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 100 ccm Wasser in einer Flasche von 2 l Inhalt gelöst. Ferner löst man in einem Meßkolben von 1 l Inhalt 300 g Ammoniummolybdat in heißem Wasser und füllt nach dem Erkalten mit Wasser zu 1 l auf. Diese Lösung gießt man in dünnem Strahle zur Ammoniumsulfatlösung, läßt 48 Stunden stehen, filtriert durch ein säurefestes Filter und bewahrt sie im Dunkeln auf.

wogenen Goochtiiegel mit Asbesteinlage, wäscht viermal mit 2proz. Ammoniumnitratlösung aus, füllt den Tiegel einmal mit absolutem Alkohol ganz und zweimal halb voll, wiederholt das Auswaschen in derselben Weise mit wasserfreiem Äther, saugt ab und trocknet den Tiegel samt Inhalt in einem Vakuumexsiccator ohne Schwefelsäure und ohne Chlorcalcium etwa 30 Minuten lang, worauf man ihn sofort zur Wägung bringt.

Hat man  $x$  g Niederschlag gewogen, so ist der Prozentgehalt an  $P_2O_5$ :

$$\frac{x \cdot 0,03295^*) (\log = 0,51786 - 2) \cdot 100}{\text{angewandte Substanz}}$$

und der Prozentgehalt an P:

$$\frac{x \cdot 0,014398 (\log = 0,15830 - 2) \cdot 100}{\text{angewandte Substanz}}$$

Lecithin soll 3,55 bis 3,75% Phosphor enthalten, entsprechend einem Lecithingehalt von 90 bis 94%. Multipliziert man den Prozentgehalt an Phosphor mit 25,38<sup>1)</sup> ( $\log = 1,40449$ ), so erhält man den Prozentgehalt an Lecithin.

**Bestimmung des Stickstoffgehaltes.** In einem Kjeldahlkolben wird etwa 1 g Lecithin (genau gewogen) mit 30 ccm konz. Schwefelsäure, welche 10% Phosphorsäureanhydrid enthält, und mit 0,7 g gelbem Quecksilberoxyd erhitzt, bis die Mischung farblos geworden ist. Nach dem Erkalten spült man dieselbe in einen größeren Destillationskolben und verdünnt mit Wasser. Hierauf fügt man stickstofffreie Natronlauge hinzu, bis die Mischung alkalisch geworden ist, ferner 10 ccm Kaliumsulfidlösung (1 : 10) und destilliert. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, welche 25 ccm  $\frac{n}{5}$ -Salzsäure enthält. Nach Beendigung der Destillation wird mit  $\frac{n}{5}$ -Kalilauge titriert (Methylrot als Indikator).

1 ccm  $\frac{n}{5}$ -Salzsäure = 0,002802 ( $\log = 0,44747 - 3$ ) g Stickstoff. Lecithin soll 1,75 bis 1,90% Stickstoff<sup>2)</sup> enthalten.

**Bestimmung der Jodzahl.** Man löst etwa 0,5 g Lecithin in einem zur Bestimmung der Jodzahl gebräuchlichen Kolben mit Glasstopfen in 10 ccm Chloroform und fügt 25 ccm einer Lösung von 10 g Jodmonobromid in 500 ccm Eisessig hinzu. Man verdünnt mit ca. 50 ccm Wasser und läßt unter häufigem Umschütteln ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde lang stehen. Nach Zusatz von 20 ccm Kaliumjodidlösung (1 : 10) wird mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert (Stärkelösung als Indikator). Nebenbei wird ein Versuch mit den Reagenzien unter gleichen Bedingungen ohne Lecithin ausgeführt. Versteht man unter  $a$  die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, welche bei dem Ver-

\*) Siehe Bd. II dieses Werkes S. 1135.

<sup>1)</sup> Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, daß Lecithin aus Hühner-eigelb ein Gemenge von gleichen Teilen Distearyl-Dipalmityl- und Dioleolyl-Lecithin ist. Nach der Theorie enthält solches Lecithin 3,94% Phosphor und 1,77% Stickstoff.

such mit Lecithin verbraucht werden, unter *b* die bei dem blinden Versuch ermittelten, so ist die

$$\text{Jodzahl} = \frac{(b - a) \cdot 1,2692 (\log = 0,10353)}{\text{angewandte Substanz}}$$

Die Jodzahl des Lecithins soll<sup>1)</sup> 60 bis 65 betragen.

Vor Licht, Feuchtigkeit und Luftzutritt geschützt aufzubewahren.

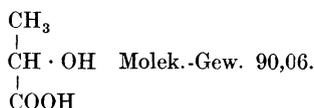
Die Bestimmung des Lecithins in Lecithinpräparaten zerfällt in drei Abschnitte:

1. die Extraktion des Lecithins mit Alkohol und Chloroform;
2. die Reinigung dieses Lecithinextraktes und
3. die Veraschung des Extraktes nebst anschließender Bestimmung der Phosphorsäure.

Näheres siehe R. Cohn, Lecithinpräparate und die chemische Bestimmung des Lecithins (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1913, S. 54).

### Milchsäure.

#### Gärungsmilchsäure. *Acidum lacticum.*



Die Milchsäure des Deutschen Arzneibuches V. ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke hygroskopische Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich ist. Spez. Gewicht 1,210 bis 1,220. Gehalt annähernd 74% freie Säure und 90% Gesamtsäure, berechnet auf  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$ . Milchsäure ist nicht unverändert destillierbar; beim Erhitzen geht sie unter Wasserabspaltung in Anhydride über.

Für die Technik kommen neben der 90proz. Säure auch die mit einem Gehalt von 60% (spez. Gew. 1,16 = 20° Bé) und 50% in Betracht.

**Erkennungsproben.** Beim Erwärmen von Milchsäure mit Kaliumpermanganatlösung entwickelt sich der Geruch des Acetaldehyds.

Wird eine Mischung von 1 ccm der mit Wasser stark verdünnten Milchsäure (1 : 500) mit 10 ccm konz. Schwefelsäure 2 Minuten lang im Wasserbade erhitzt, sodann unter der Wasserleitung abgekühlt und mit 5 bis 10 Tropfen einer 5proz. alkoholischen Guajacollösung versetzt, so tritt eine schöne, tief rosenrote, beständige Färbung auf (Denigès Reaktion, siehe Hartwig und Saar, Chem.-Ztg. 45, 322; 1921).

Die Lösung von 0,4 g Phenol in 50 ccm Wasser wird mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt. Das blaugefärbte Reagens wird durch Milchsäure gelb gefärbt (Uffelmanns Reagens). Kuhl (Zeitschr.

<sup>1)</sup> Die Jodzahl gibt einen Aufschluß darüber, wie weit die Oxydation des Präparates vorgeschritten ist. Alte, unsachgemäß aufbewahrte Präparate geben zu niedrigen Jodzahlen.

f. analyt. Chemie 50, 55; 1911) verwendet anstatt Phenollösung eine kaltgesättigte Lösung von Salicylsäure. Siehe auch Kwisda (Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 387; 1911). Weitere Erkennungsproben siehe Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, S. 469.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Verunreinigungen: Beim Erhitzen verbrennt Milchsäure und hinterläßt einen geringen Rückstand, der nicht mehr als 0,1% betragen darf.

Schwermetalle: Die 10proz. Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Calcium: Die mit Ammoniaklösung übersättigte wässrige Lösung (1 : 10) darf durch Ammoniumoxalatlösung nicht verändert werden.

Wein- und Oxalsäure: Die Lösung von Milchsäure in überschüssigem Kalkwasser soll klar sein; sie darf sich auch beim Erwärmen nicht trüben (Citronensäure).

Zucker. Schichtet man in einem Reagensglase 5 ccm Milchsäure über 5 ccm Schwefelsäure, so darf innerhalb 15 Minuten keine Braunfärbung der Schwefelsäure eintreten. Dabei ist Erwärmung zu vermeiden, da auch eine sehr reine Milchsäure bei einer Temperatur über 25° eine braune Zone gibt.

Glycerin. 5 g Milchsäure werden mit einem Überschuß von Zinkoxyd versetzt. Wird die Mischung zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen und der Alkohol verdunstet, so darf kein süß schmeckender Rückstand hinterbleiben.

Mannit, Glycerin: Werden 2 ccm Äther tropfenweise unter beständiger Beobachtung mit 2 ccm Milchsäure versetzt, so darf keine Trübung eintreten.

Fettsäuren: Milchsäure darf beim gelinden Erwärmen nicht nach Fettsäuren riechen.

Arsen und Blei: Das englische Arzneibuch 1914 schreibt Grenzen für den zulässigen Gehalt an Arsen: 5 Teile  $\text{As}_2\text{O}_3$  und Blei: 10 Teile Pb in 1 000 000 Teilen Milchsäure vor. Untersuchungsverfahren siehe S. 1180.

**Gehaltsbestimmung** s. a. Abschnitt „Milchsäure“ S. 1193.

Jodometrische Methode nach Paessler (Zeitschr. f. analyt. Chemie 47, 321; 1908).

Milchsäure wird durch Chromsäure nach folgender Gleichung oxydiert:

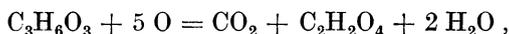


Der Überschuß an Chromsäure wird jodometrisch ermittelt.

Zur Ausführung wird die Milchsäure mit wenig Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure und einem Überschuß von  $\frac{1}{2}$ -Kaliumbichromatlösung (24,5565 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 1000 ccm) versetzt und das Gemisch 1 Stunde lang bei aufgesetztem Steigrohr in schwachem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird Kaliumjodid zugesetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. 1 ccm  $\frac{1}{2}$ -Kaliumbichromatlösung = 0,01126 g Milchsäure ( $\log = 0,05154 - 2$ ).

Falls die Milchsäure Anhydrid enthält, wie dies bei hochprozentiger Säure stets der Fall ist, muß man vor der Oxydation mit einem Überschuß von Alkali erwärmen.

Ulzer und Seidel (Monatshefte f. Chemie 18, 138; 1897) bestimmen Milchsäure, indem sie diese durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Oxalsäure überführen:



und letztere entweder durch Fällung mit Calciumacetat oder titrimetrisch mit Kaliumpermanganatlösung bestimmen. Man verfährt folgendermaßen:

Man löst 10 g Milchsäure mit Wasser zum Liter. 100 ccm dieser Lösung werden mit so viel konz. Kalilauge versetzt, daß die Lösung 3 g Ätzkali enthält, und dann unter Umschütteln so lange 5proz. Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die anfangs grüne Lösung in Violett übergeht. Dann erhitzt man zum Sieden, wobei die Lösung violett bleiben muß, und gibt nach dem Abkühlen Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung zu. Dann kocht man noch einmal auf, filtriert, wäscht aus und fällt die gebildete Oxalsäure nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Calciumoxalat. Das Calciumoxalat führt man durch Glühen in Calciumoxyd über und wägt. Aus der gefundenen Menge Calciumoxyd läßt sich dann die entsprechende Menge Oxalsäure oder Milchsäure berechnen.

Anstatt die Oxalsäure als Calciumsalz zu fällen, kann man dieselbe auch mit Kaliumpermanganatlösung titrieren, nachdem man mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert hat.

Über die Bestimmung von Milchsäure neben Brenztraubensäure siehe Czapski, Zeitschr. f. analyt. Chemie 56, 414; 1917).

Über die Bestimmung der Milchsäure bei Gegenwart anderer organischer Säuren siehe Szeberényi (Zeitschr. f. analyt. Chemie 56, 505; 1917).

## Paraformaldehyd.

### Paraform.

(H · CHO)<sub>n</sub>. Molek.-Gew. (30,02)<sub>n</sub>.

Paraformaldehyd des Handels — zuweilen fälschlich auch Trioxy-methylen genannt — ist keine chemisch einheitliche Verbindung, sondern wahrscheinlich ein Gemenge von Paraformaldehyd und Polyoxymethylenen. Eine ausführliche Arbeit über die festen Polymeren des Formaldehyds veröffentlichten Auerbach und Barschall (Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte 27, Heft 1; 1907; Referate in der Zeitschr. f. analyt. Chemie 47, 515; 1908 und Chem.-Ztg. 31, Rep. 575; 1907), welche auf dem Wege mühevoller Untersuchungen die Existenz von sechs verschiedenen festen Polymeren des Formaldehyds als sicher ermittelten.

Es sind dies der Paraformaldehyd, ferner vier verschiedene Polyoxymethylene und endlich das  $\alpha$ -Trioxy-methylen (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>), die sich hauptsächlich in bezug auf Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther und in ihrem Verhalten gegen Natriumsulfidlösung voneinander unterscheiden.

	Löslichkeit in Wasser (g in 100 ccm bei 18°)	Löslichkeit in Alkohol oder Äther	Reaktion mit Natriumsulfatlösung
Paraformaldehyd . .	20—30 %	unlöslich	tritt ein
$\alpha$ -Polyoxymethylen .	11 %	„	„ „
$\beta$ - „ .	3,3 %	„	„ „
$\gamma$ - „ .	< 0,1 %	„	tritt nicht ein
$\delta$ - „ .	praktisch unlöslich	„	„ „
$\alpha$ -Trioxymethylen . .	17,2 %	leicht löslich	„ „ „

Im Gegensatz zu Formaldehyd und den leicht Formaldehyd abspaltenden Polyoxymethylenen gibt  $\alpha$ -Trioxymethylen keine der bekannten Aldehyd- oder Ketonreaktionen und erleidet in wässriger Lösung keine Spaltung.

Paraformaldehyd des Handels ist ein weißes, amorphes, nach Formaldehyd riechendes Pulver, welches sich sehr wenig in Wasser, Alkohol und Äther löst, hingegen in Alkalilaugen, Ammoniaklösung, sowie in warmen, verdünnten Säuren löslich ist. Beim Erhitzen im Probierröhr verflüchtigt sich Paraformaldehyd ohne bestimmten Schmelzpunkt.

**Erkennungsproben.** Wird eine Lösung von Paraformaldehyd in Ammoniaklösung im Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein weißer, krystallinischer, in Wasser leicht löslicher Rückstand. Löst man 0,1 g Paraformaldehyd in 5 ccm Ammoniaklösung und setzt 5 ccm Silbernitratlösung hinzu, so entsteht nach kurzer Zeit ein Silberspiegel.

Eine Mischung von ungefähr 0,01 g Paraformaldehyd und 0,01 g Morphin gibt mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure eine violettrote Farbe, die in Blau übergeht.

**Reinheitsprüfung.** Schüttelt man 20 ccm Wasser mit 1 g Paraformaldehyd und filtriert, so darf das Filtrat Lackmuspapier nicht verändern und durch Silbernitrat- oder Bariumnitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden.

Die Lösung von 0,5 g Paraformaldehyd in 3 ccm Ammoniaklösung und 10 ccm Wasser darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

0,1 g Paraformaldehyd soll sich in 1 ccm konz. Schwefelsäure ohne Färbung auflösen.

Wird Paraformaldehyd erhitzt, so darf nicht mehr als 0,5% Rückstand hinterbleiben.

**Gehaltsbestimmung.** Die Lösung von 0,2 g Paraformaldehyd in 30 ccm n-Kalilauge wird mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Man versetzt 25 ccm dieser Lösung mit 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und läßt die Mischung in verschlossener Flasche 5 Minuten lang stehen. Hierauf wird mit 10 ccm n-Säure angesäuert und nach 15 Minuten der Jodüberschuß zurücktitriert. Es sollen höchstens 18,4 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein, was einem Gehalte von ungefähr 95% Formaldehyd entspricht.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,001501 (log = 0,17638 — 3) g Formaldehyd.

Nach der Pharm. of the Unit. Stat. of Americ. IX (1916) wird der Gehalt des Paraformaldehyds nach der Wasserstoffsuperoxydmethode

von Blank und Finckenbeiner (siehe Formaldehyd S. 1149) bestimmt. 1 g Paraformaldehyd wird in 50 ccm n-Kalilauge gelöst. Siehe auch Rüst, Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 138; 1906).

Über die Gehaltsbestimmung von Formalinpastillen siehe ferner Stüwe (Arch. d. Pharmazie **252**, 434; 1914).

### Paraldehyd.

$(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$ . Molek.-Gew. 132,13.

Paraldehyd ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die Lackmuspapier nicht verändert oder höchstens schwach rötet. Paraldehyd riecht eigenartig ätherisch, jedoch nicht stechend und ist in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich. Spez. Gewicht 0,998 bis 1,000. Siedep. 123 bis 125°. Erstarrungsp. 10 bis 11°. Das Deutsche Arzneibuch V. gibt als Erstarrungspunkt die Temperatur von 6 bis 7° an und trägt damit dem nicht zu rechtfertigenden Zugeständnis Rechnung, daß Paraldehyd 4% Acetaldehyd enthalten darf. Dieser niedrige Erstarrungspunkt steht aber nicht im Einklang mit dem vom Deutschen Arzneibuch V. geforderten spez. Gewicht, welches acetaldehydfreiem Paraldehyd zukommt. Paraldehyd mit 4% Acetaldehyd hat das spez. Gewicht 0,993.

**Reinheitsprüfung.** 5 ccm Paraldehyd müssen sich in 50 ccm Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen, die auch beim Stehen keine öligen Tröpfchen abscheidet, beim Erwärmen sich aber trübt. Die wässrige Lösung darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Bariumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Eine Lösung von 10 ccm Paraldehyd in 10 ccm Alkohol soll nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung durch 0,2 ccm n-Kalilauge gerötet werden (Essigsäure). Diese Prüfung ist besonders wichtig, da saurer Paraldehyd sich rasch zersetzt.

In der gleichen Menge Paraffinöl muß sich Paraldehyd vollkommen klar auflösen (Wasser).

Werden 20 ccm Paraldehyd mit 20 ccm gesättigter Calciumchloridlösung geschüttelt, so darf letztere an Volumen nicht zunehmen (Alkohol). Ein Gehalt an Alkohol würde sich auch durch ein zu niedriges spez. Gewicht und zu niedrigem Erstarrungspunkt bemerkbar machen.

Werden 10 ccm Paraldehyd bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet, so darf kein wägbarer Rückstand hinterbleiben (Metaldehyd).

Werden 5 ccm Paraldehyd im Wasserbade erhitzt, so darf gegen Ende der Verflüchtigung kein fremdartiger Geruch auftreten (Amylverbindungen).

Werden 6 ccm Paraldehyd mit einer Mischung von 2 ccm Kalilauge und 4 ccm Wasser geschüttelt, so darf die wässrige Schicht bei einer Temperatur von 15 bis 18° innerhalb 1 Stunde keine gelbe oder braune Farbe annehmen (Acetaldehyd). Nach Heyl (Apoth.-Ztg. **28**, 306; 1913) ist diese Prüfung als ein vorzüglicher Gradmesser für die Güte des Paraldehyds anzusehen, da sie gestattet, aus dem Zeitraum, in dem die Färbung eintritt, auf den ungefähren Gehalt an Acetaldehyd

zu schließen. Bei völlig acetaldehydfreiem Paraldehyd tritt bei 18° innerhalb 24 Stunden keine Färbung ein. Schwache Gelbfärbung bei 18° tritt ein bei 0,2% Acetaldehyd nach 60 Minuten, bei 0,5% nach 20 Minuten, bei 1% nach 18 Minuten und bei 4% nach 10 Minuten.

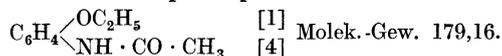
Heyl (Apoth.-Ztg. 28, 165; 1913) hat gefunden, daß Lewins Reagens auf Aldehyde (Ber. 32, 3388; 1899) sich vorzüglich zum Nachweis kleinster Mengen Acetaldehyd in Paraldehyd eignet. Verwendet man zur Prüfung die im folgenden angegebene Menge Paraldehyd, dann entspricht die Empfindlichkeit der Reaktion ungefähr der der beschriebenen Kalihydratprobe. 10 ccm einer Lösung von 2,5 ccm Paraldehyd in 100 ccm Wasser werden mit 20 Tropfen einer frisch bereiteten 1 proz. Nitroprussidnatriumlösung und 3 Tropfen Piperidin versetzt; es darf hierbei keine deutliche Blaufärbung entstehen. Enthält der Paraldehyd mehr als 0,2% Acetaldehyd, so tritt eine enzianblaue Färbung ein. Bei Anwendung einer größeren Menge Paraldehyd, z. B. 20 ccm einer Lösung von 10 ccm Paraldehyd in 100 ccm Wasser, lassen sich noch Spuren von Acetaldehyd mit Hilfe dieser Reaktion nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes von Acetaldehyd in Paraldehyd sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Siehe Richter (Pharmaz. Ztg. 57, 125; 1912), Heyl (Apoth.-Ztg. 28, 720; 1913) und Stüwe (Apoth.-Ztg. 35, 153; 1920). Am empfehlenswertesten ist die Methode von Heyl, die auf der Oxydation des Acetaldehyds durch Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung beruht und in folgender Weise ausgeführt wird. Eine Lösung von 25 g Paraldehyd in 300 ccm gekühltem Wasser wird mit 30 ccm n-Kalilauge und 20 ccm Perhydrol Merck versetzt. Nach vorsichtigem Mischen bleibt die Flüssigkeit verschlossen über Nacht stehen und wird sodann unter Anwendung von Phenolphthalein mit n-Salzsäure titriert. 1 ccm n-Kalilauge = 0,04404 (log = 0,64335 - 2) g Acetaldehyd.

Nach dem Vorschlage von Heyl (Apoth.-Ztg. 28, 165; 1913) sollte Paraldehyd nicht länger als 1 Jahr aufbewahrt werden.

## Phenacetin.

### p-Acetphenetidin.



Phenacetin bildet farblose, geruch- und geschmackfreie Krystallblättchen, die bei 135° schmelzen. Es löst sich in 1400 Teilen Wasser von 15°, in 70 Teilen siedendem Wasser und in 16 Teilen Alkohol.

**Erkennungsproben.** Kocht man 1 g Phenacetin mit 10 ccm Salzsäure etwa 1 Minute lang, verdünnt mit 100 ccm Wasser, läßt erkalten und filtriert, so wird das Filtrat auf Zusatz von 1 bis 2 ccm Chromsäurelösung (3 : 100) allmählich intensiv rot gefärbt. Über den Nachweis von Phenacetin siehe auch Zeitschr. f. analyt. Chemie 57, 584; 1918, ferner Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 471.

Phenacetin wird beim Schütteln mit Salpetersäure infolge Bildung von o-Nitrophenacetin gelb gefärbt. Unterschied von Acetanilid.

**Mikrochemischer Nachweis.** Nach Mayrhofer (Zeitschr. des Allg. österr. Apoth.-Ver. 56, 40; 1918) ist die Reaktion mit Salpetersäure für den mikrochemischen Nachweis sehr wertvoll; sie kann zugleich zur Differentialdiagnose gegenüber Acetanilid, Antipyrin und Salicylsäure herangezogen werden. Außerdem kommen auch Jodwasserstoffsäure und gesättigte Bromkaliumlösung als Reagenzien für den mikrochemischen Nachweis in Betracht; sie sind jedoch von geringerer Bedeutung. Siehe auch Tunmann (Apoth.-Ztg. 32, 298; 1917).

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 0,5 g Phenacetin dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 mg Asche hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: 0,5 g Phenacetin müssen sich in 10 ccm Schwefelsäure ohne Braunfärbung oder Verkohlung lösen.

Acetanilid: Erhitzt man 0,5 g Phenacetin mit 8 ccm Wasser zum Sieden, läßt erkalten und filtriert, so darf sich das Filtrat nach dem Kochen mit etwas Kaliumnitrit und verdünnter Salpetersäure und darauffolgendem Kochen mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure nicht verändern. Nach Schroeder lassen sich noch 2% Acetanilid durch Rotfärbung erkennen (Zeitschr. f. analyt. Chemie 23, 376). Kocht man 0,3 g Phenacetin mit 3 ccm 25proz. Salzsäure etwa 1 Minute lang, verdünnt mit 30 ccm Wasser und filtriert, so sollen 10 Tropfen 3proz. Chromsäurelösung eine beständige rubinrote, nicht aber eine grüne Färbung hervorbringen (Union pharmac. 1905, 484).

Löst man 0,1 g Phenacetin in 10 ccm heißem Wasser, läßt erkalten und filtriert, so darf im Filtrat durch überschüssiges Bromwasser keine Trübung hervorgerufen werden.

Freie Säuren oder Basen: Eine 5proz. alkoholische Lösung von Phenacetin soll gegen Lackmuspapier neutral reagieren.

Para-Phenetidin: 1 g Phenacetin trägt man in 5 g geschmolzenes Chloralhydrat ein, wobei eine klare und farblose Lösung entstehen soll. Dabei darf die Lösung nicht länger als 2 bis 3 Minuten im Dampfbade erhitzt werden, sonst färbt sich auch reines Phenacetin rosenrot. Bei Anwesenheit von p-Phenetidin färbt sich die Schmelze violett (Reuter, Pharmaz. Ztg. 36, 185, dazu siehe Pharmaz. Centralhalle 32, 313).

0,5 g Phenacetin werden unter Erwärmen in 2 ccm Alkohol gelöst und der Lösung 5 ccm Jodjodkaliumlösung (0,05 Jod : 1000) zugefügt. Das durch ausgeschiedenes Phenacetin erstarrte Gemisch erhitzt man zum Sieden, bis Lösung erfolgt. Bei Gegenwart von Spuren p-Phenetidin wird die Lösung rosarot. Die Färbung wird deutlicher, wenn sich das Phenacetin wieder abgeschieden hat (Goldmann, Pharmaz. Ztg. 36, 208).

Ortho- und Diamidoverbindungen: Eine Prüfung auf Verunreinigung mit genannten Stoffen ist für gewöhnlich nicht nötig, da die Handelsware fast immer davon frei ist. Eine diesbezügliche Prüfungsvorschrift findet sich in Pharmaz. Centralhalle 31, 65 u. 32, 313.

Para-Chloracetanilid: Eine Verfälschung mit diesem Stoff, wie sie schon vorgekommen sein soll, erkennt man schon an dem zu niedrigen Schmelzpunkt. Evtl. läßt sich das Chlor auch nach dem Glühen

des Phenacetins mit Calciumcarbonat in der Weise nachweisen, wie dies bei der Prüfung der Benzoesäure auf Chlorbenzoesäure S. 1093 angegeben worden ist (vgl. Südd. Apoth.-Ztg. 1906, 236).

**Quantitative Bestimmung** des Phenacetins in pharmazeutischen Präparaten vgl. Turner und Vanderkleed (Chem.-Ztg. 31, Rep. 282; 1907). Siehe auch A. D. Powell (The Analyst 44, 22; 1919 durch Chem. Centralblatt 1919, II, 897).

### Phenolphthalein.

$C_{20}H_{14}O_4$ . Molek.-Gew. 318,21.

Phenolphthalein, früher fast nur als Indikator verwendet, hat seit einer Reihe von Jahren wegen seiner abführenden Eigenschaften auch medizinische Verwendung gefunden.

Phenolphthalein stellt ein weißes oder gelblichweißes Pulver dar, welches bei ungefähr  $260^\circ$  schmilzt. Genaue Angaben über seine Löslichkeit in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln teilt Utz (Südd. Apoth.-Ztg. 60, 430; 1920) mit. Nach demselben ist das Löslichkeitsverhältnis des Phenolphthaleins in Alkohol ungefähr 1 : 5, in Aceton ca. 1 : 4, in Äther etwa 1 : 20, in Chloroform ungefähr 1 : 35. In Petroleumäther und Benzol ist Phenolphthalein sehr schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. In Kali- und Natronlauge löst es sich mit intensiv roter Farbe.

**Reinheitsprüfung.** 1 g Phenolphthalein soll sich in 15 ccm Alkohol klar auflösen; die alkoholische Lösung (1 : 100) soll farblos sein.

Werden 0,5 g Phenolphthalein in einer Reibschale mit einer Mischung von 1 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser angerieben, so soll vollständige Lösung erfolgen (Fluoran).

0,5 g Phenolphthalein sollen nach dem Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

**Gehaltsbestimmung.** Von Kollo (Pharmaz. Praxis 7, 341; 1908) wurden verschiedene Verfahren zur Bestimmung des Phenolphthaleins angegeben, von denen das eine auf der Überführung in Tetraiodphenolphthalein, das andere auf der Bildung des Diacetylderivates beruht. Acetyliert man Phenolphthalein, so kann man durch Zersetzen des gebildeten Acetylproduktes mit Natronlauge und Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Alkalis die Menge des vorhandenen Phenolphthaleins bestimmen.

Man erhitzt 0,7 bis 0,8 g Phenolphthalein mit etwa 5 g Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Nach dem Abkühlen wäscht man das Reaktionsprodukt einige Male mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und Wasser, löst in 50 ccm alkoholischer n-Natronlauge und kocht abermals mit aufgesetztem Steigrohr etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Nach dem Erkalten wird der Alkaliüberschuß mit n-Säure zurücktitriert. 1 ccm n-Natronlauge = 0,1591 ( $\log = 0,20167 - 1$ ) g Phenolphthalein.

Wenn der Phenolphthaleingehalt von Tabletten oder Pulvern u. dgl. ermittelt werden soll, so wird das gepulverte Untersuchungsmaterial zunächst mit Aceton ausgezogen und der nach dem Verdunsten des Acetons verbleibende Rückstand acetyliert.

Unter dem Namen

### Aperitol

wird von der chemischen Fabrik J. D. Riedel, Berlin, ein Phenolphthaleinpräparat in den Handel gebracht, welches aus gleichen Teilen Isovaleriansäureester  $C_{27}H_{12}O_4(C_5H_9O)_2$  und Essigsäureester  $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$  besteht.

Aperitol ist ein weißes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Petroleumäther unlöslich, in Äther und absolutem Alkohol schwer, in Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslich ist. Aperitol beginnt bei  $100^\circ$  zu schmelzen und ist bei  $135^\circ$  klar flüssig.

**Erkennungsprobe.** Aperitol löst sich in alkoholischer Kalilauge mit dunkelroter Farbe; kocht man die Lösung einige Minuten lang und säuert sodann mit verdünnter Salzsäure an, so fällt Phenolphthalein aus (Schmelzpunkt ungefähr  $260^\circ$ ).

Prüfung auf Abwesenheit von freiem Phenolphthalein. Beim Schütteln von Aperitol mit 10proz. Natriumcarbonatlösung zeigt reines Aperitol nur ganz schwache Rosafärbung, die sich erst allmählich bis zu hellrot verstärkt, während bei Gegenwart geringer Mengen von freiem Phenolphthalein sofort kirschrote Färbung eintritt.

### Santonin.

$C_{15}H_{13}O_3$ . Molek.-Gew. 246,21.

Santonin besteht aus farblosen, geruchlosen, bitter schmeckenden, glänzenden, rhombischen Täfelchen, die bei  $170^\circ$  schmelzen. Es löst sich in etwa 5000 Teilen Wasser von  $15^\circ$ , in 250 Teilen siedendem Wasser, in 44 Teilen Alkohol von  $15^\circ$ , in 3 Teilen siedendem Alkohol und in 4 Teilen Chloroform; ferner in 125 Teilen Äther, in konzentrierten Säuren, in fetten und ätherischen Ölen, in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien, fast gar nicht in Petroläther. Santonin färbt sich am Lichte gelb.

**Erkennungsproben.** Schüttelt man 0,1 g Santonin mit einer kalten Mischung von 10 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Wasser, so darf keine Färbung eintreten; erhitzt man diese Mischung bis nahe zum Sieden und setzt einige Tropfen Eisenchlorid zu, so entsteht eine violette Färbung. Siehe ferner Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 474.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 1 g Santonin darf beim Verbrennen höchstens 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: Mit Schwefelsäure oder Salpetersäure durchfeuchtet, darf sich Santonin nicht sofort färben.

Freie Säuren: Eine heiße Lösung von 1 g Santonin in 10 ccm Alkohol muß neutral reagieren.

Auf Citronensäure, die als Verfälschung des Santonins vorkommen soll, prüft man in der folgenden Weise: Ist durch die vorhergenannte Reaktion die Anwesenheit einer Säure bewiesen, so bringt man 0,2 g des Präparates auf einem Uhrglas in den Trockenschrank, woselbst man es  $\frac{1}{4}$  Stunde einer konstanten Temperatur von  $115^\circ$  aussetzt. Ist das Santonin mit Citronensäure verfälscht, so findet man nach dieser Zeit

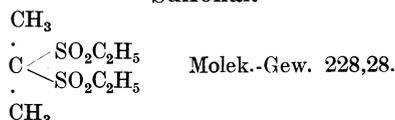
eine gelb gefärbte, vollständig geschmolzene Masse (Bollett. chim. farm. 1908, 7).

Als Verfälschung des Santonins ist auch Acetanilid angetroffen worden. Man achte auf den Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit des Santonins in Wasser.

Über die Gehaltsbestimmung von Santoninpastillen siehe Kropat (Apoth.-Ztg. 27, 452; 1912). Extraktion mit Chloroform.

Bestimmung von Santonin in Schokoladenpastillen siehe Hernard (Répert. Pharm. 67, 166; 1911, durch Pharmaz. Centralhalle 54, 205; 1913).

### Sulfonal.



Sulfonal bildet farblose, geschmack- und geruchfreie, prismatische Krystalle, die bei 125 bis 126° schmelzen und gegen 300° unter geringer Zersetzung sieden. Da die Angaben der Arzneibücher über die Löslichkeit des Sulfonals sehr verschieden sind, hat Falk (Pharmaz. Centralhalle 60, 409; 1919) dieselben nachgeprüft und gefunden, daß Sulfonal sich in 423 Teilen kaltem, in 8 Teilen siedendem Wasser, in 60 Teilen Alkohol (90 proz.), in 79 Teilen Äther, in 3,3 Teilen Chloroform und in 12,7 Teilen Benzol löst. Die Lösungen von Sulfonal sind neutral.

**Erkennungsproben.** Erhitzt man Sulfonal mit Holzkohlenpulver, so tritt ein Geruch nach Mercaptan auf. Siehe ferner Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 475.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfonal dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

**Freie Säuren:** Gepulvertes Sulfonal, auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier gebracht, darf letzteres nicht röten.

**Schwefelsäure und Salzsäure:** Man löst 1 g Sulfonal in 50 ccm siedendem Wasser, läßt erkalten und filtriert. Die eine Hälfte des Filtrates versetzt man mit Bariumchloridlösung, die andere mit Silbernitratlösung. In beiden Fällen darf die Lösung keine Trübung oder Veränderung zeigen.

**Fremde organische Stoffe:** 1 g Sulfonal, mit 10 ccm Schwefelsäure übergossen, darf sich nicht färben.

**Mercaptol und oxydierbare Stoffe:** Kocht man 1 g Sulfonal mit 50 ccm Wasser, so darf kein knoblauchartiger Geruch auftreten. Nach dem Erkalten und Filtrieren dieser Lösung dürfen 10 ccm derselben nach Zugabe von 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) nicht sofort farblos werden.

**Anmerkung.** Für den Nachweis des Sulfonals in Trional und Tetronal kann die verschiedene Löslichkeit der genannten Präparate verwendet werden. Es lösen sich nämlich in 10 ccm Äther von 15° 0,5 g Trional und 1 g Tetronal (Journ. de Pharm. et de Chim. 25, 483; 1907). Zur Erkennung von Sulfonal und Trional siehe Zimmermann (Apoth.-Ztg. 35, 27; 1920).

## Tannin.

### Gerbsäure. Galläpfelgerbsäure.

Acidum tannicum des Deutschen Arzneibuches V.

Die Tannine des Handels, die zum Teil aus den Zweiggallen von *Quercus infectoria*, den Aleppogallen, zum Teil aus den Blattgallen einer in Ostasien, besonders in China vorkommenden Sumachart (*Rhus semialata*) gewonnen werden, sind keine chemisch einheitlichen Stoffe, sondern sie bestehen der Hauptsache nach aus Gemischen von Glucosiden, Esterverbindungen von Glucose und Gallussäure.

Zwischen dem sogenannten türkischen und chinesischen Tannin bestehen trotz großer Ähnlichkeit mannigfache Unterschiede. Die Verschiedenheit der beiden Tannine, auf die Feist, Arch. der Pharm. 250, 669; 1912 hingewiesen hat, wurde von Fischer und Freudenberg, Ber. 47, 2485; 1914, bestätigt. Nach den zuletzt genannten Autoren ist das türkische Tannin weniger einheitlich, als das Tannin aus chinesischen Gallen, denn es enthält Ellagsäure in Form einer leichtlöslichen Verbindung. Das Mengenverhältnis von Gallussäure zum Zucker ist im türkischen Tannin erheblich geringer als im chinesischen Tannin. Nach einer rohen Schätzung kommen auf 1 Molekül etwa 5—6 Moleküle Gallussäure. Sehr groß sind die Unterschiede zwischen den beiden Tanninen in bezug auf das optische Drehungsvermögen.

Fischer und Freudenberg (Ber. 47, 2494; 1914) fanden für 1 bis 7,5 procentige, wässrige Lösung  $[\alpha]_D^{17} = +2,5$  bis  $5^\circ$ . Tannin aus China-Galläpfeln (Zacken) in 1 proz., wässriger Lösung  $[\alpha]_D^{26} = +73^\circ (\pm 2^\circ)$ . Über das optische Verhalten von chinesischem und türkischem Tannin siehe auch Feist und Haun, Arch. der Pharm. 251, 524; 1913. Über das bemerkenswerte Verhalten des chinesischen Tannins in optischer Hinsicht siehe Navassart, Koll. Beihefte 5, 299; 1914. Die Werte für das optische Drehungsvermögen wässriger Lösungen steigen mit der Verdünnung erst langsam, dann schnell an. Deshalb sind die Resultate, die mit Tanninlösungen in organischen Lösungsmitteln erhalten werden, wichtiger, weil sich in ihnen das optische Drehungsvermögen nur in einem geringeren Maße mit der Konzentration ändert. Für beide Tannine ist das Lösungsmittel von Einfluß auf das Drehungsvermögen.

Die Tannine kommen als mehr oder weniger gelbgefärbte Pulver oder in Form krystallähnlicher Schuppen in den Handel. Reinere Tanninsorten sollen nur einen schwachen Geruch haben und sich in Wasser und Alkohol vollkommen klar auflösen. Tannin löst sich in 1 Teil Wasser, 2 Teilen Alkohol, 8 Teilen Glycerin und Essigsäureäthylester, löst sich schwer in Äther (abhängig vom Alkoholgehalt des letzteren) und ist fast unlöslich in Chloroform, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier sauer.

**Erkennungsproben.** Tannin wird aus der wässrigen Lösung (1:4) durch Zusatz von Schwefelsäure oder von gesättigter Natriumchloridlösung abgeschieden. Eisenchloridlösung erzeugt in einer wässrigen Gerbsäurelösung einen blauschwarzen, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindenden Niederschlag.

Lösungen von Gelatine, Alkaloiden und Eiweiß werden durch Tanninlösung gefällt. Fehlingsche Lösung wird von Gerbsäurelösung beim Erwärmen reduziert. Weitere Erkennungsproben siehe Mercks, Reag. Verz. IV. Aufl. 1916, 465. Literaturhinweise über Proben zur Unterscheidung von Gallus- und Gerbsäure siehe unter Gallussäure S. 877.

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe (Zink): Beim Verbrennen darf Tannin nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen, der nicht über 0,2% betragen soll. Auch die reinsten Sorten des Handels haben einen durchschnittlichen Aschengehalt von 0,1 bis 0,2%, der zum Teil aus Zinkoxyd besteht. Wird der Glührückstand in 2 ccm Essigsäure gelöst, die Lösung mit 8 ccm Wasser verdünnt und filtriert, so darf das Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr als opalisierend getrübt werden.

Zucker, Dextrin, Extraktivstoffe: Die Lösung von 2 g Tannin in 10 ccm Wasser soll beim Mischen mit 10 ccm Alkohol (90 Proz.) klar bleiben; auch nach weiterem Zusatz von 5 ccm Äther darf keine Trübung eintreten.

Wassergehalt: Tannin darf beim Trocknen bei 100° höchstens 12% an Gewicht verlieren.

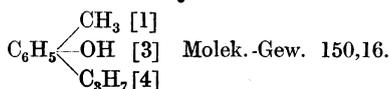
Gallussäure: Auch das reinste Tannin enthält Spuren von freier Gallussäure, welche durch die Reaktion von Young, Mercks Reag.-Verz., IV. Aufl. 1916, 452, nachgewiesen werden können. Cyankaliumlösung gibt mit Gallussäurelösung eine karmoisinrote Färbung; mit Tanninlösung, welche keine freie Gallussäure enthält, tritt keine Farbenreaktion ein.

Über die Bestimmung der Gallussäure neben Gerbsäure siehe Hinrichsen, Die Untersuchung von Eisengallustinten, S. 85; Verlag F. Enke, Stuttgart, 1910.

**Gehaltsbestimmung.** Die quantitative Bestimmung des Tannins wird in der Regel nach dem Verfahren von Löwenthal, verbessert durch v. Schroeder, ausgeführt, welches im IV. Bande dieses Werkes im Abschnitt: „Gerbstoffe“ ausführlich beschrieben ist.

Über die jodometrische Bestimmung der Gerbsäure siehe Hinrichsen (l. c.). Über eine Modifikation des jodometrischen Verfahrens siehe Myers Gardner und Hodgson (Proceedings Chem. Soc. 24, 273, durch Zeitschr. für analyt. Chem. 51, 144; 1912).

### Thymol.



Thymol bildet farblose, hexagonale Krystalle von thymianähnlichem Geruche und aromatischem Geschmack. Es schmilzt bei 50 bis 51°, erstarrt bei 49 bis 50° und siedet bei etwa 230°. In Wasser sinkt es unter, da es in festem Zustande das spez. Gewicht 1,028 hat, in geschmolzenem Zustande dagegen ist es leichter als Wasser, so daß es auf letzterem schwimmt. Thymol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther sowie in Natronlauge, dagegen schwer in Wasser (1 : 1100).

**Erkennungsproben.** Löst man 1 Kryställchen Thymol in heißer Kalilauge und gibt einige Tropfen Chloroform zu, so färbt sich die Mischung beim Schütteln violett. Löst man 1 g Thymol in 4 g Schwefelsäure und gießt diese Lösung, nachdem man sie 5 Minuten lang gelinde erwärmt hat, in 50 ccm Wasser, gibt alsdann Bleicarbonat im Überschuß zu und läßt bei etwa  $40^{\circ} \frac{1}{2}$  Stunde unter öfterem Umschütteln stehen, so erhält man nach dem Filtrieren im Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung. (Thymol wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf etwa  $60^{\circ}$  rosenrot gefärbt und geht dabei in Thymolsulfosäure über.) Löst man ein Kryställchen Thymol in 1 ccm Eisessig und gibt 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure zu, so färbt sich die Lösung blaugrün. (Weitere Erkennungsproben siehe Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 576; 1882; **22**, 574; 1883; **29**, 205, 572; 1890.)

**Reinheitsprüfung.** Anorganische Stoffe: 1 g Thymol darf beim Erhitzen nicht mehr als 0,5 mg Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Die wässrige und alkoholische Lösung des Thymols darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

Phenol: Die wässrige Lösung (1 : 1100) darf auf Zusatz von Bromwasser nur milchig getrübt werden, aber keinen krystallinischen Niederschlag geben. Dieselbe Lösung darf durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt werden.

**Gehaltsbestimmung.** Nach Messinger und Vortmann (Ber. **23**, 2753; 1890; Journ. f. prakt. Chemie **1900**, 237) kann man Thymol in folgender Weise schnell und bequem titrimetrisch bestimmen:

Man löst 2,5 g Thymol in 25 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,17) und verdünnt im Meßkolben mit Wasser zu 250 ccm. 25 ccm dieser Lösung gibt man in einen 250 ccm fassenden Meßkolben und läßt unter Umschwenken 100 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zufließen, wobei ein braunroter Niederschlag entsteht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure füllt man bis zur Marke auf, filtriert und titriert das überschüssige Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat. Aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung berechnet man die für 1 g Thymol nötige Menge Jod und multipliziert diese Zahl mit 29,561, um den Prozentgehalt des untersuchten Präparates an Thymol zu erfahren.

Ein bromometrisches Verfahren zur Bestimmung von Thymol wurde von Atherton Seidell (Amer. Chem. Journ. **47**, 508, Referat in Zeitschrift f. analyt. Chemie **54**, 233; 1915, siehe auch **56**, 316; 1917) angegeben.

## Unterphosphorige Säure und deren Salze.

Unterphosphorige Säure. — Acidum hypophosphorosum.



Unterphosphorige Säure kommt zumeist als 50 proz. ( $D = 1,27$ ) oder 35 proz. ( $D = 1,15$ ) und ferner als 10 proz. Lösung ( $D = 1,05$ ) in den Handel. Diese Lösungen sind farb- und geruchlose, klare Flüssigkeiten.

**Erkennungsproben.** Unterphosphorige Säure erkennt man an ihrer stark reduzierenden Wirkung; sie reduziert Silbernitrat- und beim Erwärmen auch Kupfersulfatlösung unter Abscheidung der Metalle. Werden einige Tropfen einer Lösung von unterphosphoriger Säure mit Ammoniummolybdatlösung und einigen Tropfen einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure versetzt, so erfolgt Abscheidung eines indigoblauen Niederschlages.

**Reinheitsprüfung.** Die Prüfung erstreckt sich auf den Nachweis von Schwefelsäure, Phosphorsäure und phosphoriger Säure. Man prüft durch Versetzen der mit Ammoniaklösung neutralisierten Lösung mit Bariumchloridlösung; es darf höchstens schwache Trübung eintreten.

**Gehaltsbestimmung.** Acidimetrisch bei Anwendung von Methylorange als Indikator. 1 ccm n-Kalilauge = 0,06606 ( $\log = 0,81994 - 2$ ) g  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

Auf jodometrischem Wege nach Rupp und Fink (Arch. d. Pharmazie 240, 663; 1902) und auf bromometrischem Wege nach Rupp und Kroll (Arch. d. Pharmazie 249, 493; 1911). Näheres über diese beiden Verfahren siehe unter Calciumhypophosphit.

Über die Bestimmung von Hypophosphit neben Phosphat, Phosphit und Subphosphat siehe Rosenheim und Pinsker (Zeitschr. f. anorg. Chemie 64, 327; 1909).

Über die Bestimmung der unterphosphorigen Säure in Arzneimitteln siehe Feist (Apoth.-Ztg. 26, 253; 1911).

Das pharmazeutisch wichtigste Salz der unterphosphorigen Säure ist das Calciumsalz.

### Calciumhypophosphit.

#### Calcium hypophosphorosum.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . Molek.-Gew. 170,18.

Farblose, glänzende Krystalle oder ein weißes, krystallinisches Pulver. Calciumhypophosphit ist luftbeständig, geruchlos und löst sich in ungefähr 8 Teilen Wasser.

**Erkennungsprobe.** Beim Erhitzen im Reagensglase verknistert Calciumhypophosphit und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff, der mit helleuchtender Flamme verbrennt. Gleichzeitig schlägt sich im kälteren Teile des Reagensglases gelber und roter Phosphor nieder. Der weißliche Glührückstand wird beim Erkalten rötlichbraun (Calciumphosphat mit etwas rotem Phosphor).

**Reinheitsprüfung.** Die wässrige Lösung (1 : 20) soll gegen Lackmuspapier neutral reagieren und darf höchstens schwach getrübt sein (Phosphat, Carbonat und Sulfat). Die evtl. filtrierte Lösung darf durch Calciumsulfatlösung nicht (Bariumsalze), durch Bariumnitratlösung nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure höchstens opalisierend getrübt werden (Sulfat).

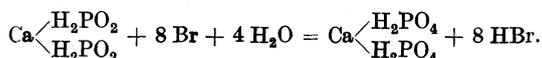
Die wässrige Lösung (1 : 20) darf nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Bleiacetatlösung nicht sofort getrübt werden (Phosphat und Phosphit).

Auf Schwermetalle wird mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft. Nach dem Britischen Arzneibuch 1914 ist eine Bleimenge bis zu 10 Teilen in 1 000 000 Teilen Calciumhypophosphit zulässig. Über das Verfahren zur Bestimmung siehe S. 1183.

Zur Prüfung auf Eisen versetzt man die wässrige Lösung (1 : 20) mit Kaliumferrocyanidlösung; es darf nicht sofort Bläuung eintreten.

Arsen: Eine Mischung von 1 g Calciumhypophosphit mit 3 ccm Zinnchlorürlösung darf innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen. Nach dem Britischen Arzneibuch 1914 ist die Arsenmenge bis zu 5 Teilen  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 1 000 000 Teilen Calciumhypophosphit zulässig. Über das Verfahren zur Bestimmung siehe S. 1180.

**Gehaltsbestimmung.** Die Bestimmung erfolgt am einfachsten und raschesten nach dem Verfahren von Rupp und Kroll (Arch. d. Pharmazie 249, 495; 1911), welches auf der Oxydation der unterphosphorigen Säure durch Brom mittels der zur Beckurts-Koppeschaarschen Phenolbestimmung dienenden  $\frac{n}{100}$ -Bromid-Bromatlösung beruht. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Zur Ausführung der Bestimmung löst man 1,5 g des Präparates in 500 ccm Wasser. 10 ccm dieser Lösung versetzt man in einer gutschließenden Glasstöpselflasche von etwa 300 ccm Inhalt mit je 50 ccm der volumetrischen Kaliumbromatlösung (1,6702 g  $\text{KBrO}_3$  in 1 l) und Kaliumbromidlösung (6 g  $\text{KBr}$  in 1 l) (= 30 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung) und säuert mit ca. 10 ccm verdünnter Schwefelsäure an, worauf die Flasche sofort geschlossen wird. Nach dem Umschwenken läßt man 1 Stunde lang an dunklem Orte stehen und lüftet dann für einen Augenblick den Stopfen, um 1 g Kaliumjodid zuzusetzen. Nachdem man zur Absorption der Bromdämpfe einige Male kräftig durchgeschüttelt hat und noch 1 bis 2 Minuten stehen ließ, wird das Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung ist von 30 in Abzug zu bringen, der Rest gibt mit 0,002127 multipliziert, die in 0,03 g angewendeter Substanz vorhandene Menge Calciumhypophosphit.

Harison (Pharm. Journ. 34, 12; 1912 durch Beckurts, Jahresbericht der Pharm. 47, 118; 1913) macht darauf aufmerksam, daß bei diesem Verfahren auch etwa vorhandenes Phosphit mitbestimmt wird.

Nach dem älteren jodometrischen Verfahren von Rupp und Fink (Arch. d. Pharmazie 240, 668; 1902) wird das Calciumhypophosphit zunächst in schwefelsaurer Lösung mit  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung zu Phosphit



und hierauf nach Bicarbonatzusatz zu Phosphat oxydiert. Das Verfahren liefert sehr exakte und konstante Werte, erfordert jedoch eine etwa 20stündige Reaktionsdauer, da besonders die Reaktionsstufe Hypophosphit-Phosphit nur sehr langsam durchlaufen wird.

Über die Einwirkung von Jod auf unterphosphorige Säure und ihre Anwendung zur Bestimmung von Hypophosphiten siehe Boyer und Banzil (Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 18, 321, durch Pharmaz. Centralhalle 61, 251; 1920).

Über die Titration der Hypophosphite siehe auch Kolthoff (Pharm. Weekbl. 53, 909; 1916 durch Beckurts, Jahresbericht der Pharm. 51, 94; 1916).

### Kaliumhypophosphit.

$\text{KH}_2\text{PO}_2$ . Molek.-Gew. 104,12.

Farblose, zerfließliche Krystalle, welche sich in 0,5 Teilen Wasser und in 7 Teilen Alkohol lösen.

### Natriumhypophosphit.

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Molek.-Gew. 106,03.

Weißes Pulver oder farblose Krystalle. Natriumhypophosphit ist sehr hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Die Untersuchung des Kalium- und Natriumhypophosphits wird in gleicher Weise ausgeführt, wie bei Calciumhypophosphit beschrieben wurde.

### Valeriansäure. Baldriansäure.

Die Valeriansäure des Handels ist eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit, von starkem, eigenartigem Geruch, welche neben geringen Mengen anderer isomerer Valeriansäuren hauptsächlich aus Isovaleriansäure (Isopropylelessigsäure  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) besteht. Spez. Gewicht 0,936 bis 0,938. Siedep.  $175^\circ$ . Neben der wasserfreien Valeriansäure, auch als Monohydrat bezeichnet, ist das Trihydrat der Säure  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{OH})_3]$  im Handel, welches das spez. Gew. 0,950 hat. Valeriansäure löst sich in ca. 25 Teilen Wasser, in Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis. Aus der wässrigen Lösung wird die Valeriansäure durch Zusatz leicht löslicher Salze (Natriumchlorid, Calciumchlorid) als Öl abgeschieden.

**Reinheitsprüfung.** Valeriansäure darf nicht weniger als 26 Teile Wasser zur Lösung erfordern. Alkohol oder die homologen Säuren Ameisen-, Essig- oder Buttersäure erhöhen die Löslichkeit der Valeriansäure in Wasser.

Die Lösung von 1 g Valeriansäure in 20 ccm Wasser gibt nach dem Neutralisieren mit Ammoniaklösung auf Zusatz von genügender Menge Eisenchloridlösung einen rotbraunen Niederschlag, der sich beim Schütteln harzartig zusammenballt. Die von dem Niederschlag abfiltrierte Lösung darf nur schwach gelblich gefärbt sein (Ameisen- oder Essigsäure).

Über die Trennung der Isovaleriansäure von Essigsäure siehe Chapman (Chem. Centralblatt 1899, I, 1298; Zeitschr. f. analyt. Chemie 43, 521; 1904).

Valeriansäure soll sich in einem Überschuß von Ammoniaklösung ohne Abscheidung öligere Tropfen vollständig lösen und darf nach

dem Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Valeriansäure ist außerdem auf Salz- und Schwefelsäure zu prüfen.

**Gehaltsbestimmung.** Titration mit n-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator.

1 ccm n-Kalilauge = 0,1021 ( $\log = 0,00903 - 1$ ) g Valeriansäure.

### Valeriansäureamylester.

**Isovaleriansäureisoamylester. Apple Oil.**

$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$ . Molek.-Gew. 172,21.

Farblose, in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis lösliche Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigen Geruch. Bessere Sorten von Valeriansäureamylester haben das spez. Gewicht 0,860 bis 0,865 und sieden bei ungefähr  $190^\circ$ . Innerhalb  $4^\circ$  sollen wenigstens 90% des Esters überdestillieren. Die geringeren Qualitäten haben ein spez. Gewicht, welches zwischen 0,850 und 0,870 liegt und destillieren zwischen  $150$  und  $190^\circ$ .

**Reinheitsprüfung.** Der Ester soll gegen angefeuchtetes Lackmuspapier neutral reagieren; falls saure Reaktion angezeigt wird, ist die Bestimmung der Säurezahl erforderlich.

Auf Wasser wird geprüft durch Mischen von 10 ccm Ester mit 15 ccm Petroleum. Die Mischung soll vollkommen klar sein.

Das wichtigste Kriterium für die Beurteilung liefert die Esterzahl, die in der üblichen Weise bestimmt wird. Theoretischer Wert für die Esterzahl: 326.

## s) Desinfektionsmittel<sup>1)</sup>.

### Chlorkalk

siehe Bd. I, S. 993.

### Formaldehyd

in wässriger Lösung.

$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ . Molek.-Gew. 30,02.

Die wässrige, methylalkoholhaltige Lösung des Formaldehyds ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich ist. Das spez. Gewicht der Handelsorten schwankt je nach dem Gehalt an Formaldehyd und Methylalkohol zwischen 1,08 und 1,095, der Gehalt an Formaldehyd zwischen 35 und 40%. Das Deutsche Arzneibuch V. schreibt das spez. Gewicht 1,079 bis 1,081 vor und verlangt einen Gehalt von 35% Formaldehyd. Der Zusatz von Methylalkohol, der in der Regel 10 bis 18% beträgt, ist ein absichtlicher und bezweckt, die Ausscheidung von Paraformaldehyd, die bei methylalkoholfreien Produkten bei niedriger Temperatur stets eintritt, hintanzuhalten (siehe Mercks Jahresberichte

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Dr. F. Stadlmayr.

1903, 79) oder doch auf ein sehr geringes Maß zu beschränken. Zuweilen tritt bei 40 proz. Formaldehyd trotz des Methylalkoholzusatzes bei Temperaturen unter 0° geringe Trübung ein, die jedoch leicht rückgängig gemacht werden kann, wenn man das trübe gewordene Produkt mehrere Tage in einem geheizten Raume unter öfterem Umschütteln stehen läßt. Allerdings darf das Produkt nicht länger als 8 bis 10 Tage der Kälte ausgesetzt gewesen sein, da sich sonst der Paraformaldehyd trotz Erwärmen und Umschütteln nicht mehr löst.

Die spez. Gewichte rein wässriger Formaldehydlösungen, die Auerbach (Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte 22, 584; 1905 oder Chem.-Ztg. 29, Rep. 322; 1905) bei  $18^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$ , bezogen auf Wasser von 4° ermittelt hat, betragen:

g CH <sub>2</sub> O in 100 cem Lösung	g CH <sub>2</sub> O in 100 g Lösung	Spez. Gewicht
2,24	2,23	1,0054
4,66	4,60	1,0126
11,08	10,74	1,0311
14,15	13,59	1,0410
19,89	18,82	1,0568
25,44	23,73	1,0719
30,17	27,80	1,0853
37,72	34,11	1,1057
41,87	37,53	1,1158

Werden wässrige Formaldehydlösungen beliebiger Konzentration destilliert, so ist nach Auerbach (l. c.) das Destillat stets ärmer, der Rückstand stets reicher an Formaldehyd, als die ursprüngliche Lösung. Diese Tatsache ist für die Methoden des Nachweises und der quantitativen Bestimmung von Formaldehyd zu beachten. Mit zunehmender Konzentration fällt der Siedepunkt wässriger Formaldehydlösungen bei normalem Druck von 100° bis auf 99°. Aus einer durch Eindampfen oder freiwilliges Verdunsten hinreichend konzentrierten Lösung scheidet sich Paraformaldehyd als weiße, amorphe, in Wasser unlösliche Masse ab.

**Erkennungsproben.** Formaldehyd reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Beim Erhitzen von Fehlingscher Lösung mit genügender Menge Formaldehydlösung tritt unter Abscheidung von Kupferoxydul Entfärbung ein.

Wird Formaldehydlösung mit Ammoniaklösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und hierauf im Wasserbade eingedampft, so verbleibt Hexamethylentetramin als weißer, krystallinischer, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand.

Fuchsinschweflige Säure wird durch Formaldehydlösung intensiv gerötet. (Über den Nachweis geringer Mengen von Formaldehyd mit Fuchsinschwefligsalzsäure siehe Fincke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußmittel 27, 246; 1914).

Über den Nachweis von Formaldehyd mit Resorcin-Schwefelsäure siehe Cohn (Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 31, 423; 1921).

Über weitere Erkennungsproben des Formaldehyds siehe Mercks Reagenzien-Verz. 1916, IV. Aufl., S. 464. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Erkennungsproben enthält auch eine Veröffentlichung von Serger über chemische Konservierungsmittel (Chem.-Ztg. 35, 1128; 1911).

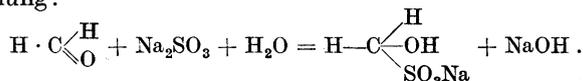
**Reinheitsprüfung** des Formaldehyds nach dem Deutschen Arzneibuch V. 10 ccm Formaldehydlösung dürfen nach Zusatz von 10 Tropfen n-Kalilauge keine saure Reaktion zeigen. Formaldehyd enthält in der Regel geringe Mengen von Ameisensäure, zuweilen bis zu 0,2%.

Die wässrige Lösung (1 : 4) darf weder durch Silbernitrat-, noch durch Bariumnitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden. Technische Qualitäten enthalten manchmal geringe Mengen Kupfer.

Werden 20 ccm Formaldehydlösung verdampft und wird der Abdampfdruckstand gegläht, so darf nicht mehr als 2 mg Rückstand bleiben.

**Gehaltsbestimmung.** Zur Bestimmung des Formaldehyds sind eine große Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden, von denen im folgenden nur die gebräuchlichsten und anerkannt zuverlässigen Methoden ausführlich beschrieben werden. Bezüglich der weiteren Verfahren wird auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

1. Die Methode, welche das Deutsche Arzneibuch V. zur Bestimmung des Formaldehyds vorschreibt, wurde von Lemme (Chem.-Ztg. 27, 896; 1903) angegeben. Das Bestreben des Formaldehyds in die Bisulfitverbindung überzugehen, ist so groß, daß nach Zusatz einer neutralen Lösung von Natriumsulfit sich sofort die Bisulfitverbindung des Formaldehyds bildet, wobei Natriumhydroxyd entsteht, gemäß der Gleichung:



Für die Ausführung gibt das Deutsche Arzneibuch V. folgende Vorschrift: Zur völligen Entfärbung eines Gemisches von 3 ccm Formaldehydlösung, 50 ccm einer frischbereiteten Natriumsulfitlösung, die in 100 ccm 25 g krystallisiertes Natriumsulfit enthält, und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung müssen nach Abzug der Säuremenge, die eine Mischung von 12 ccm Natriumsulfitlösung, 80 ccm Wasser und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung für sich zur Entfärbung verbraucht, mindestens 37,8 ccm n-Salzsäure erforderlich sein, was einem Gehalte von 35% Formaldehyd entspricht.

1 ccm n-Salzsäure = 0,03002 (log = 0,47741 - 2) g Formaldehyd.

Auerbach (Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte 22, 588; 1905) hält die Sulfitmethode für besonders geeignet, wenn man für die Hydrolyse der Sulfitlösung eine Korrektur anbringt, wie dies nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches V. geschieht.

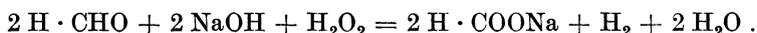
Doby (Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 355; 1907) empfiehlt das Verfahren von Lemme, schlägt jedoch vor, anstatt Phenolphthalein Rosolsäure zu verwenden, da Natriumsulfitlösung sich gegen Rosolsäure völlig neutral verhält, während sie gegen Phenolphthalein schwach

alkalisch reagiert, ein Umstand, der eine Korrektur erforderlich macht. Der Umschlag bei 2 Tropfen Rosolsäurelösung (1 g in 400 ccm 50 proz. Alkohol) von Rot in Farblos kann sehr scharf beobachtet werden. Siehe auch Lockemann und Croner (Zeitschr. f. analyt. Chemie 54, 23; 1915).

Feinberg (Amer. Chem. Journ. 49, 87 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 54, 231; 1915) hat die Methode mit neutralem Sulfit nachgeprüft und gibt an, daß Formaldehyd auf diese Weise ziemlich genau bestimmt werden kann.

Von anderen Methoden zur Gehaltsbestimmung des Formaldehyds sind nach W. Fresenius und L. Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 13; 1905) die Wasserstoffsuperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner und das jodometrische Verfahren nach Romijn die geeignetsten, und sie empfehlen diese beiden Arbeitsweisen bei der Handelsanalyse, insbesondere bei der Schiedsanalyse, nebeneinander zu benutzen und das Mittel der nach beiden Verfahren erhaltenen und hinreichend übereinstimmenden Werte als den wahren Formaldehydgehalt anzusehen.

2. Die Methode von Blank und Finkenbeiner (Ber. 31, 2979; 1898 und 32, 2141; 1899) beruht auf der Oxydation des Formaldehyds mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und Zurücktitrieren der nicht verbrauchten Natronlauge. Die Reaktion verläuft unter ziemlich starker Selbsterwärmung und heftigem Aufschäumen im Sinne folgender Gleichung:



Vielleicht findet nebenher auch noch folgende Reaktion statt:



Fresenius und Grünhut (l. c.) haben das Verfahren nachgeprüft und geben für die Ausführung folgende Vorschrift an, die nach ihren Erfahrungen genau eingehalten werden muß, wenn man genaue Resultate erhalten will.

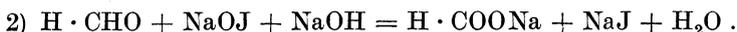
Ungefähr 3 g Formaldehyd werden in ein zylindrisches Wägeröhrchen mit eingeschliflenen Glasstopfen eingewogen. Man mißt nunmehr in einen Erlenkolben von 500 ccm Inhalt aus einer Bürette 25 bis 30 ccm kohlensäurefreie, doppelt n-Natronlauge ein und läßt dann das geöffnete Wägeröhrchen vorsichtig so hineingleiten, daß nichts von seinem Inhalt ausfließt, und daß es aufrecht auf dem Boden des Kolbens steht. Nun erst vermischt man durch Kippen und Umschwenken mit der Lauge. Sofort beginnt man aber auch mit der Zugabe von 50 ccm 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd, das man unter Umschwenken durch einen Trichter einfließen läßt, und dessen Zufluß so geregelt werden muß, daß die ganze Menge im Verlauf von 3 Minuten zugesetzt wird. Man läßt dann noch 2 bis 3 Minuten — bzw. bei Ware von geringerem Gehalt als 30 Vol.-Proz. 10 Minuten — stehen, spült Trichter und Kolbenwandungen mit kohlensäurefreiem Wasser ab und titriert den Überschuß der Lauge mit n-Schwefelsäure zurück, unter Verwendung

von guter Lackmustinktur als Indikator. Eine etwaige Acidität des Formaldehyds sowie des verwendeten Wasserstoffsuperoxyds ist mit Hilfe von  $\frac{n}{10}$ -Lauge zuermitteln und entsprechend zu berücksichtigen. 1 ccm n-Kalilauge = 0,03002 ( $\log = 0,47741 - 2$ ) g Formaldehyd. Die Umrechnung der Resultate aus Gewichtsprozenten auf die vielfach üblichen Volumenprocente (d. h. Gramm in 100 ccm) erfolgt mit Hilfe des spez. Gewichtes, das im Pyknometer bei 15° zu bestimmen ist.

Fresenius und Grünhut bemerken, daß eine Beschleunigung der Zuflußgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds zuweilen die Resultate wesentlich erniedrigt. Fügt man die 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd in einem Gusse hinzu, statt die Frist ihrer Zugabe auf 3 Minuten auszudehnen, so verteilt sich die anfängliche Reaktionswärme sofort auf eine größere Flüssigkeitsmenge, was im Effekt gleichbedeutend mit Kühlung ist.

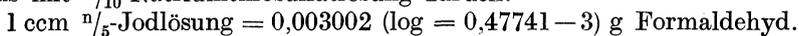
Modifikationen des Verfahrens von Blank und Finkenbeiner sind in Vorschlag gebracht worden von: Haywood und Smith (Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1183; 1905 durch Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 79; 1907), Robin (Ann. de Chim. analyt. appl. **13**, 53; 1908 durch Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 1752; 1908) und Schoorl (Pharm. Weekbl. **43**, 1155 durch Chem. Centralblatt **1906**, II, 1873).

3. Das jodometrische Verfahren zur Bestimmung des Formaldehyds nach G. Romijn (Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 18; 1897) beruht auf der Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure durch alkalische Jodlösung.



Der Überschuß an Jod wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure zurücktitriert.

Die Methode von Romijn wurde von Fresenius und Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 20; 1905) nachgeprüft. Die von ihnen befolgte Ausführungsform schließt sich eng an die vom Verein für chemische Industrie (Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 60; 1900) an. 25 g oder ccm Formaldehydlösung werden in ein tariertes Wägegglas mit eingeriebenem Glasstopfen genau eingewogen und alsdann verlustlos in einen Meßkolben von 500 ccm Inhalt übergespült und in diesem mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung bringt man in eine Stöpselflasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen und fügt schnell 30 ccm n-Natronlauge hinzu, die man nur mit dem Meßzylinder abzumessen braucht. Sogleich läßt man nun unter beständigem Umschwenken aus einer Bürette etwa 50 ccm  $\frac{n}{5}$ -Jodlösung zufließen, bis die Flüssigkeit lebhaft gelb erscheint. Man verstopft die Flasche, schüttelt noch  $\frac{1}{2}$  Minute lang gut um, säuert mit 40 ccm n-Schwefelsäure (im Meßzylinder gemessen) an und titriert nach kurzem Stehen — währenddessen die Flasche verstopft bleibt — den Überschuß des Jods mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurück.

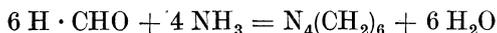


Wenn man  $n/_{10}$ -Jodlösung verwenden will, so wägt man 10 g oder ccm ein, verdünnt auf 500 ccm und verfährt weiter in der oben mitgeteilten Weise.

Diese Ausführungsform unterscheidet sich von derjenigen Ro mijns wesentlich nur durch die größere Einwage. Das ist nicht ohne Bedeutung, weil infolge der mehr als sechsmal so großen Substanzmenge bei der Ausrechnung des Resultates auf Prozente mit einem entsprechend kleineren Faktor multipliziert zu werden braucht, die absoluten Analysefehler einen geringeren Einfluß auf das Ergebnis ausüben. Immerhin bleibt aber auch hier noch die zum Titrieren benutzte Menge sehr klein. Es ist deshalb auf die möglichst sorgfältige Ausführung der Messung der für die Titration bestimmten Formaldehydmenge das Hauptgewicht bei der ganzen Arbeit zu legen, denn mit demselben relativen Fehler, den man hier begeht, ist auch das Schlußergebnis behaftet. Fresenius und Grünhut machen ferner darauf aufmerksam, daß das Kaliumjodid der Jodlösung jodatfrei und die Natronlauge frei von Nitrit sein muß. Aceton und Äthylalkohol, die ebenfalls Jod verbrauchen und infolgedessen das Analysenergebnis fälschlich erhöhen würden, wurden von Fresenius und Grünhut im Formaldehyd des Handels nie angetroffen. Die Gegenwart dieser Substanzen würde sich — sobald sie in störenden Mengen vorhanden sind — durch die Bildung von Jodoform verraten und man müßte in diesem Falle von der Anwendung der jodometrischen Methode absehen.

Nach Auerbach (Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte 22, Heft 3, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 49, 57; 1910) und Auerbach und Plüddemann (Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte 47, 116; 1914, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 54, 272; 1915) verdient die jodometrische Methode nach Ro mijns besonders dann den Vorzug, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Mengen verdünnter Lösungen von Formaldehyd handelt. Sie bemerken, daß die Jodlösung und Alkalilauge nicht vor dem Gebrauch gemischt werden dürfen. Daher auch alkalische Formaldehydlösungen vor dem Zusatz der Jodlösung zu neutralisieren und erst nach der Jodzugabe wieder alkalisch zu machen sind. Der Jodüberschuß darf nicht zu gering gewählt werden, sondern er soll mindestens 50% der verbrauchten Jodmenge betragen.

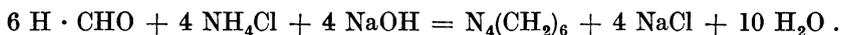
4. Eine Methode, die auf der Überführung des Formaldehyds in Hexamethylenetetramin durch Ammoniak beruht, entsprechend der Gleichung:



ist von Legler (Ber. 16, 1333; 1883) angegeben worden. Siehe auch Lösekann (ebenda 22, 1565; 1889) und Eschweiler (ebenda 22, 1929; 1889). Es ist hinreichend bekannt und durch Untersuchungen von Fresenius und Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 14; 1905) wiederholt bestätigt worden, daß man nach diesem Verfahren bei 40 proz. Ware den Gehalt um 1 bis 1,5% zu niedrig findet. Nach Fresenius und Grünhut sollte man sich daher dieser Methode keinesfalls in solchen Fällen bedienen, in denen es sich um Feststellungen

von größerer Genauigkeit handelt; sie ist darum vor allem für die Handelsanalyse unbrauchbar.

C. E. Smith (Amer. Journ. of Pharm. 1898, 86 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 61; 1900), Schiff (Chem.-Ztg. 27, 14; 1903) und Herrmann (Chem.-Ztg. 35, 25; 1911) modifizierten das Verfahren von Legler und verwendeten anstatt titrierter Ammoniaklösung, deren Veränderlichkeit sehr nachteilig ist, Ammoniumchloridlösung, aus welcher durch Zusatz titrierter Natronlauge in der Flüssigkeit Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Durch das Ammoniak in statu nascendi und unterstützt durch die Reaktionswärme, wird die sofortige und vollständige Umwandlung des Formaldehyds in Hexamethylen-tetramin bewirkt.



Der stets vorhandene Gehalt der technischen Formaldehydlösung an freier Säure erfordert noch eine Korrektur, die ermittelt wird durch Titration einer abgewogenen Menge Formaldehyd mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Weitere Methoden zur Bestimmung des Formaldehyds:

5. Nach Ripper (Monatsh. f. Chem. 21, 1079; 1900). Behandlung mit Alkalibisulfitlösung im Überschuß und jodometrische Bestimmung der nicht gebundenen schwefligen Säure. Siehe auch Doby (Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 354; 1907), ferner Feinberg (Amer. Chem. Journ. 49, 87, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 54, 231; 1915). Nach Angabe des letzteren kann Formaldehyd mit Hilfe der Bisulfitmethode genau bestimmt werden.

6. Umsetzung zu Methylalkohol und Ameisensäure durch Erwärmen mit Alkalilauge



Legler (Ber. 16, 1333; 1883), ferner Smith (Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 61; 1900), Fresenius und Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 15; 1905) erachten dieses Verfahren wegen des Auftretens von Nebenreaktionen, die sich durch Gelbfärbung des Reaktionsgemisches anzeigen, als nicht empfehlenswert.

7. Die Cyankaliummethode nach Romijn (Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, 21; 1897). Siehe auch Elvove (Chem. News 105, 199, 206; 1912, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 53, 133; 1914). Diese Methode hat vor anderen den Vorzug, daß Acetaldehyd und Aceton nicht stören. Romijn empfiehlt die Methode besonders für die Untersuchung unreiner Formaldehydlösungen. Für reine zieht er die von ihm angegebene jodometrische Methode (S. 1150) wegen ihrer leichteren Handhabung vor. Nach Williams (Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 596; 1905) durch Chem. Ztg. 29, Rep. 185; 1905 ist die Cyankaliummethode gut verwendbar bei verdünnten, unreinen Lösungen; die damit erzielten Ergebnisse fallen jedoch niedriger aus, als die mit den Oxydationsmethoden erhaltenen. B. H. Smith (Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 1028; 1903, durch Zeitschr. f. angew. Chemie 17, 303; 1903) empfiehlt das Verfahren, welches noch die Bestimmung von 1 Teil Formaldehyd in 100 000 Teilen Wasser gestattet.

8. Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Titration der freigewordenen Salzsäure. Brochet und Cambier (Compt. rend. **120**, 449; 1895). Siehe auch Lockemann und Croner (Zeitschr. f. analyt. Chemie **54**, 22; 1915).

9a. Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung und Titration nach H. M. Smith (The Analyst **21**, 148; 1896).

9b. Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in schwefelsaurer Lösung und Titration des Überschusses mit Wasserstoffsuperoxyd nach Vanino und Seitter (Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 587; 1901). Siehe auch Großmann und Aufrecht (Ber. **39**, 2455; 1906, ref. Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 962; 1907).

10. Abscheidung von metallischem Quecksilber aus Kaliumquecksilberjodidlösung durch Formaldehyd, Auflösen des Quecksilbers in Jod und Titration des Jodüberschusses. Romijn und Voorthuis (Pharm. Weekblad **40**, 149; 1903). Orloff (Formaldehyd, der bisherige Stand der wissenschaftl. Erk. u. techn. Verw., Leipzig **1909**, 266, durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **21**, 710; 1911), ferner Stüwe (Arch. d. Pharmazie **252**, 432; 1914).

**Kolorimetrische Methoden.** 1. Nach Lebbin (Pharmaz. Ztg. **42**, 18) mit Resorcinnatronlösung.

2. Nach Collins und Hanzlik (Journ. of Biolog. Chem. **25**, 231; 1916, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **58**, 36; 1919). Die Methode beruht auf der Färbung, welche eine Lösung von 0,1 g Phloroglucin in 10 ccm 10proz. Natronlauge mit Formaldehyd gibt.

3. Bonnet jr. (Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 601; 1905, durch Chem.-Ztg. **29**, 186; 1905) hat die Farbenreaktion, welche Formaldehyd mit Morphin-Schwefelsäure gibt, zur kolorimetrischen Bestimmung des Formaldehyds herangezogen.

4. Nach Buchanan und Schryver (durch Chem.-Ztg. **35**, 1128; 1911) mit Phenylhydrazinhydrochlorid-, Kaliumferricyanidlösung und konz. Salzsäure.

**Gasvolumetrische Methoden.** Einwirkung auf Hydrazinsulfat, Zersetzung des überschüssigen Hydrazins durch Jodsäure und volumetrische Bestimmung des entwickelten Stickstoffs. Riegler (Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 92; 1901), Orloff (l. c.) verwendet eine alkalische Lösung von Kaliumquecksilberjodid und Rimini und Jona (Giorn. di Farm. di Chim. e di Scienze affini **61**, 49, durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **52**, 238; 1913) haben anstatt Jodsäure, Quecksilberchlorid in alkalischer Lösung vorgeschlagen. Siehe auch Rimini (Zeitschr. f. analyt. Chemie **47**, 645; 1908).

Zur Bestimmung des Methylalkoholgehaltes in Formaldehydlösungen finden sich in der Literatur folgende Vorschläge:

1. Die Verfahren des Vereines für chemische Industrie (Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 62 u. 63; 1900).

a) Die eine Methode, den Methylalkohol zu bestimmen, beruht auf der Reaktionsgleichung:



100 g Formaldehyd werden mit 700 ccm Doppel-n-Natronlauge unter sehr guter Rückflußkühlung 2 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten werden 300 bis 400 ccm abdestilliert. Im Destillat wird der Methylalkoholgehalt durch genaue Bestimmung des spez. Gewichtes ermittelt. Aus dem bekannten Gehalt an Formaldehyd berechnet man die Menge Methylalkohol, welche durch die Einwirkung der Natronlauge aus dem Formaldehyd entstanden ist, zieht diese vom Gesamtmethylalkohol ab und hat als Differenz den im untersuchten Formaldehyd vorhandenen freien Methylalkohol. Tabelle der spez. Gewichte wässriger Methylalkohollösung siehe unter Methylalkohol S. 840. Das spez. Gewicht muß sehr genau pyknometrisch bestimmt werden. Nach Dobriner (Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 64; 1900) sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate meist erträglich richtig, leider aber nicht absolut, da die Umsetzung manchmal nicht nur nach der angegebenen Gleichung verläuft, sondern aus dem Formaldehyd auch andere Körper, z. B. Zucker usw., gebildet werden. Infolgedessen wird der Gehalt an freiem Methylalkohol zu niedrig gefunden, z. B. statt 20% nur 18%. Größer dürfte der Fehler nie werden.

b) Nach der anderen Methode werden Formaldehyd und Methylalkohol durch 6stündiges Erhitzen auf 140° mit Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalt und konz. Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr vollständig oxydiert und der Überschuß an Chromsäure jodometrisch bestimmt.

2. Blank und Finkenbeiner (Ber. **39**, 1326; 1906) haben die Methode 1b in der Weise vereinfacht, daß sie Doppel-n-Chromsäurelösung und konz. Schwefelsäure mit der zu untersuchenden Formaldehydlösung entweder 12 Stunden lang ohne Erhitzen stehenlassen oder nach Beendigung der ersten heftigen Reaktion über freier Flamme erhitzen; dabei darf jedoch nicht mehr als  $\frac{1}{3}$  des Volumens der Flüssigkeit verdampfen, da sonst die Chromsäure zersetzt werden würde.

3. Gnehm und Kaufler (Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 673; 1904) schlagen vor, den Formaldehyd durch sulfanilsaures Natrium zu binden und den Methylalkohol abzudestillieren. Nach Bamberger (Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 1246; 1904) ist diese Methode nicht genau, da infolge Spaltung des Kondensationsproduktes bei der Destillation in seine Komponenten 3 bis 4% vom Formaldehyd mitüber destillieren. Bamberger empfiehlt anstatt des sulfanilsauren Natriums Natriumbisulfid. Von Gnehm und Kaufler (Zeitschr. f. analyt. Chemie **18**, 93; 1905) wird dann der Methode von Bamberger der Vorzug gegenüber ihrer eigenen gegeben.

Lockemann und Croner (Zeitschr. f. analyt. Chemie **54**, 15; 1915) prüften die bekannten Methoden, die auf einer Trennung des Methylalkohols vom Formaldehyd beruhen; sie untersuchten zunächst, ob eine nach den betreffenden Analysenvorschriften ausgeführte Destillation tatsächlich den Methylalkohol aus dem wässrigen Gemisch quantitativ in das Destillat überführt und sie stellten fest, daß, wenn es sich um Methylalkohollösungen unter 10% Gehalt handelt, mindestens die Hälfte abdestilliert werden muß, um annähernd den gesamten

Alkohol überzutreiben. Lockemann und Croner untersuchten ferner, ob bei der Destillation von Formaldehydlösungen nach Zusatz von formaldehydbindenden Mitteln (Ammoniak, Alkalisulfit, sulfanilsaures Natrium), die Verbindungen, in welche der Formaldehyd übergeführt wird, beim Erhitzen der wässrigen Lösung nicht wieder zum Teil zersetzt werden. Auf Grund ihrer Versuche sind sie zu dem Ergebnis gekommen, daß sich eine genaue quantitative Analysenmethode für Formaldehyd und Methylalkohol, die auf deren Trennung durch Destillation beruht, nicht ermöglichen läßt.

Lockemann und Croner unterzogen auch die Oxydationsmethode von Blank und Finkenbeiner der Nachprüfung, konnten jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis gelangen. Sie versuchten ferner das oxydimetrische Verfahren mit Kaliumpermanganatlösung, welches von Hepter (Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 343; 1911 und 51, 409; 1912) zur Bestimmung organischer Substanzen empfohlen worden ist, mit dem Ergebnis, daß auf diese Weise sowohl Methylalkohol, als auch Formaldehyd mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können.

Die Bestimmung wird nach den Angaben der genannten Autoren in folgender Weise ausgeführt:

**Erforderliche Lösungen.** 1. Alkalische  $\frac{n}{2}$ -Kaliumpermanganatlösung. 15,82 g Kaliumpermanganat mit destilliertem Wasser unter Zusatz von 40 g Natriumhydroxyd zu 1 l gelöst.

2. Saure  $\frac{n}{2}$ -Kaliumpermanganatlösung 15,82 g krystallisiertes Kaliumpermanganat mit destilliertem Wasser unter Zusatz von 40 g krystallisierte Phosphorsäure zu 1 l gelöst.

3. Schwefelsäurehaltige  $\frac{n}{2}$ -Oxalsäurelösung. 31,51 g krystallisierte Oxalsäure ( $C_2O_4H_2 + 2 H_2O$ ) mit destilliertem Wasser unter Zusatz von 75 ccm konz. Schwefelsäure zu 1 l gelöst. (Der Titer der Kaliumpermanganatlösungen wird durch diese Oxalsäurelösung kontrolliert und genau eingestellt.)

Für die Bestimmung des Gesamtoxydationstiters von technischen Formaldehydlösungen benutzt man von letzteren eine auf das hundertfache Volumen verdünnte Lösung des Formaldehyds.

Da durch die Einwirkung der Kaliumpermanganatlösung sowohl der Formaldehyd, als auch der Methylalkohol vollständig bis zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert werden, so verbrauchen:

1 Molekül Formaldehyd ( $30,01 H \cdot CHO$ ) 2 Atome (4 Wertigkeiten) Sauerstoff;

1 Molekül Methylalkohol ( $32 \cdot 032 CH_3 \cdot OH$ ) 3 Atome (6 Wertigkeiten) Sauerstoff.

1 ccm der  $\frac{n}{2}$ -Kaliumpermanganatlösung entspricht also:

$$\begin{aligned} \frac{1}{8} \text{ Millimol} &= 3,75 \text{ mg Formaldehyd und} \\ \frac{1}{12} \text{ „} &= 2,67 \text{ „ Methylalkohol.} \end{aligned}$$

Bei einem Gemisch von Formaldehyd und Methylalkohol muß man zunächst auf Grund des durch Titration ermittelten Formaldehydgehaltes die dem Formaldehyd in der abgemessenen Probe entsprechende Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{n}{2}$ -Kaliumpermanganatlösung berechnen.

Diese Zahl wird von der für die Gesamtoxydation verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter abgezogen und der Rest auf Methylalkohol verrechnet.

**Analysenbeispiel.** 5 ccm der auf das Hundertfache verdünnten Formaldehydlösung mit 39,3% Formaldehydgehalt wurden in einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt mit 70 ccm Wasser und 25 ccm der alkalischen  $\frac{1}{2}$ -Kaliumpermanganatlösung versetzt und auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Umschütteln 15 bis 20 Minuten erwärmt. Dann wurden 20 ccm der schwefelsäurehaltigen  $\frac{1}{2}$ -Oxalsäurelösung hinzugefügt, wodurch sich das Gemisch unter Aufbrausen entfärbt, und die heiße Lösung mit 3,3 ccm der sauren  $\frac{1}{2}$ -Kaliumpermanganatlösung bis auf Rot titriert.

**Berechnung des Methylalkoholgehaltes.** 5 ccm der hundertfach verdünnten Formaldehydlösung (= 0,05 ccm der ursprünglichen) enthalten 19,65 mg Formaldehyd. Diese Menge Formaldehyd hat zur Oxydation  $\frac{19 \cdot 65}{3 \cdot 75} = 5,24$  ccm  $\frac{1}{2}$ -Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Für die

Gesamtoxydation waren verbraucht:

alkalische $\frac{1}{2}$ -Kaliumpermanganatlösung . . . . .	25,0 ccm
saure „ . . . . .	3,3 „
in Summe:	<hr/> 28,3 ccm
weniger $\frac{1}{2}$ -Oxalsäurelösung . . . . .	20,0 „
bleiben:	<hr/> 8,3 ccm

Für die Berechnung auf Methylalkohol kommen also in Betracht:  $8,3 - 5,24 = 3,06$  ccm  $\frac{1}{2}$ -Kaliumpermanganatlösung. Hieraus berechnen sich  $3,06 \cdot 2,67 = 8,17$  mg Methylalkohol. Da diese Menge in 0,05 ccm der ursprünglichen Formaldehydlösung enthalten ist, so beträgt der Prozentgehalt nach dem Ansatz  $50 : 8,17 = 100 : x = 16,34\%$  Methylalkohol, berechnet als Gewichtsprocente in der Volumeneinheit.

### Formaldehyd-Seifen-Präparate.

Unter den Namen Lysoform, Morbizid, Spiritus saponatus formalinus, Formosapol, Parisol usw. werden Desinfektionsmittel in den Handel gebracht, die im wesentlichen aus formaldehydhaltiger Seifenlösung bestehen.

Lysoform, hergestellt von der Lysoform-Gesellschaft in Berlin, ist nach Arnold (Apoth.-Ztg. 16, 237; 1901) eine klare, farblose, nach Formaldehyd riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,0398, die gegen Lackmus und Phenolphthalein alkalisch reagiert. Lysoform löst sich klar in destilliertem Wasser und Alkohol. Der Destillationsrückstand beträgt ca. 47%, vorwiegend aus Kaliseife bestehend, die Asche ca. 6%.

Morbicid und Morbicid G der Lysolfabrik Schülke & Mayr in Hamburg. Ersteres ist eine Kaliharzseifenlösung mit ca. 12% Formaldehyd. Letzteres enthält Harzseife, Ölseife und ca. 13% Formaldehyd.

Parisol von der chemischen Fabrik Bense & Eicke in Einbeck ist eine alkoholische Kaliseifenlösung, die neben Phenol, Menthol und Kohlenwasserstoffen ca. 10% Formaldehyd enthält (Lenz und Lucius, Apoth.-Ztg. 22, 395; 1907).

**Wertbestimmung von Formaldehydseifenlösungen.** Unter den verschiedenen Methoden, welche zur Wertbestimmung von Formaldehydseifenlösungen vorgeschlagen wurden, ist die von Delphin (Svensk Farm. Tidskr. 1910, Nr. 10 u. 11, durch Pharmaz. Centralhalle 51, 918; 1910 oder Zeitschr. f. analyt. Chemie 53, 323; 1914) angegebene am geeignetsten, da nach derselben freies und gebundenes Alkali, Fettsäuren und Formaldehyd in einer Operation bestimmt werden können. Siehe auch D. van Os (Pharm. Weekbl. 1919, 1724, Referat in Südd. Apoth.-Ztg. 60, 372; 1920). Die Untersuchung wird in folgender Weise ausgeführt: Man wägt in einen Scheidetrichter 20 g Formalinseife ab, setzt 25 ccm Äther und 20 ccm n-Salzsäure hinzu und schüttelt kräftig um. Nach Trennung der Flüssigkeiten läßt man die untere Schicht in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt abfließen, schüttelt die Ätherlösung mit etwas Wasser und läßt dasselbe ebenfalls in den Meßkolben fließen. Die Ätherlösung wird nach Zusatz von 15 ccm Alkohol unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n-Kalilauge titriert. Aus der verbrauchten Menge n-Kalilauge wird der Gehalt an Fettsäuren berechnet. Wichtiger als der genaue Gehalt an diesen ist die Kenntnis, ob die Seife neutral, alkalisch oder überfettet ist. Zu diesem Zwecke versetzt man die im Meßkolben vorhandene Lösung mit Phenolphthalein und titriert mit n-Kalilauge. Durch Abziehen der verbrauchten Menge Lauge von der anfangs zugesetzten Säuremenge erhält man die zur Neutralisierung des Präparates notwendige Menge des freien und an Fettsäuren gebundenen Alkalis. War die Seife neutral, so wird ebensoviel Säure verbraucht wie Lauge, um die in der Ätherlösung befindlichen Fettsäuren zu neutralisieren. Bei einem Mehrverbrauch an Säure enthält die Seife freies Alkali, während ein Mehrverbrauch von Lauge vorhandene freie Fettsäuren anzeigt.

Die im Meßkolben befindliche neutralisierte Flüssigkeit wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Mischung werden 25 ccm in einen Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt abgemessen. Nach Zusatz von 25 ccm n-Kalilauge läßt man aus einer Bürette langsam 25 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung zufließen und erhitzt das Gemisch 8 Minuten lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird der Überschuß an Lauge unter Anwendung von Phenolphthalein mit n-Salzsäure zurücktitriert. 1 ccm n-Kalilauge = 0,03002 (log. = 0,47741 - 2) g Formaldehyd.

Über die Bestimmung des Formaldehyds in Formalin-Seifenprodukten siehe auch Allema n n (Zeitschr. f. analyt. Chemie 49, 265; 1910).

### Kresole

siehe S. 259.

### Parol „Raschig“

ist nach Münch. med. Wochenschr. 65, 792; 1918 Parachlormetakresol in alkalischer Lösung. Parol, hergestellt von F. Raschig, Chemische Fabrik Ludwigshafen, gelangt mit einem Gehalt von 33 Gew.-Proz.

bzw. 40 Vol.-Proz. Parachlormetakresol in den Handel und wird als das wirksamste aller Desinfektionsmittel bezeichnet.

Parol stellt eine ziemlich dickflüssige, gelbbraune Flüssigkeit dar, die sich in Wasser mit schwacher Opalescenz löst. Die verdünnte Lösung ist fast geruchlos. Die Alkalescenz der Stammlösung entspricht ungefähr der einer 19proz. Natronlauge. Für die praktische Anwendung kommt die Konzentration von 0,6% Parachlormetakresol in Frage.

Parachlormetakresol ist ein krystallinischer Körper, der bei 65° schmilzt.

### Phenol

siehe S. 259.

### Zusammengesetzte, kresolhaltige Desinfektionsmittel.

Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe von Desinfektionsmitteln sind die Kresolseifenlösung (Lysol) und das Creolin. Lysol und Creolin sind leicht voneinander zu unterscheiden, denn ersteres gibt mit Wasser vollkommen klare Lösungen, letzteres hingegen milchige Emulsionen. Kresolseifenlösung ist ausschließlich mit Fettseife (nach dem Deutschen Arzneibuch V. mit Leinölfettseife) hergestellt und enthält Rohkresol mit einem Metakresolgehalt von mindestens 50%. Creolin, Cyllin und ähnliche Zubereitungen sind entweder mit Harzseifen oder mit Gemischen von Harz- und Fettseifen hergestellt und enthalten neben den desinfizierend wirksamsten Phenolen und Kresolen beträchtliche Mengen von anderen Bestandteilen des Steinkohlenteeröles, Kohlenwasserstoffe und Basen. An Stelle dieser Desinfektionsmittel sind infolge des Seifenmangels während des Krieges zahlreiche seifenfreie Kresolpräparate im Handel aufgetaucht. Für die chemische Wertbestimmung aller dieser Desinfektionsmittel spielt die Forderung, daß der Gehalt an Phenolen und Teerölen ein konstanter sei, eine wichtige Rolle, daneben ist die Art und Menge der Seife von Belang.

### Kresolseifenlösung. — Lysol<sup>1)</sup>.

#### Liquor Cresoli saponatus.

Gehalt an Rohkresol nach dem Deutschen Arzneibuch V. annähernd 50%. Das Rohkresol soll mindestens 50% Metakresol, welches als das desinfizierend wirksamste der drei Isomeren angesehen wird, enthalten.

Kresolseifenlösung stellt eine klare, rotbraune, ölartige Flüssigkeit dar, die gegen Lackmuspapier alkalisch reagiert, nach Kresol riecht und in Wasser, Glycerin, Alkohol und in Petroleumbenzin klar löslich ist. Nach Arnold und Mentzel (Apoth.-Ztg. 18, 134; 1903) soll die völlige Löslichkeit in Petroleumbenzin in jedem Mengenverhältnis ein Beweis dafür sein, daß das Präparat arm an Wasser und überschüssigem Alkali ist. Schmatolla (Pharm. Ztg. 48, 560; 1903) macht jedoch darauf aufmerksam, daß nur ein frisch hergestelltes Präparat sich in Petroleumbenzin vollkommen klar löst.

<sup>1)</sup> Name geschützt.

Das Deutsche Arzneibuch V. schreibt für Kresolseifenlösung das spez. Gewicht 1,038 bis 1,041 vor. Dazu ist zu bemerken, daß es Raschig (Pharm. Ztg. 56, 180; 1911) bei sorgfältiger Einhaltung aller Vorschriften nicht gelungen ist, eine Kresolseifenlösung von einem niedrigeren spez. Gewicht als 1,043 zu erhalten. Herzog und Kleinmichel (Apoth.-Ztg. 29, 403; 1914) dagegen berichten aus ihrer Erfahrung, daß in verschiedenen Fällen aus vorschriftsmäßigem Kresol und Leinöl eine Kresolseifenlösung resultierte, die spezifisch leichter war, als das Deutsche Arzneibuch vorschreibt. Siehe auch Schmatolla (Pharm. Ztg. 58, 676; 1913). Demnach bietet das spez. Gewicht keinen zuverlässigen Anhaltspunkt für die Beurteilung des Präparates.

Die Prüfung des Deutschen Arzneibuches auf höhersiedende Kohlenwasserstoffe und Harzseife, nach welcher 6 ccm Natriumchloridlösung (1 : 100) durch 3 Tropfen Kresolseifenlösung höchstens leicht opalisierend getrübt werden dürfen, ist nach Raschig (Pharm. Ztg. 56, 180; 1911) unerfüllbar, denn durch diese Prüfung werden keine Kohlenwasserstoffe nachgewiesen, sondern alle Kresole, deren Gehalt an Metakresol eine gewisse Grenze übersteigt. Hierzu gehört auch das vom Arzneibuch vorgeschriebene Kresol mit 50 % Metakresol. Schwarz (Südd. Apoth.-Ztg. 51, 798; 1911) bestätigt die Angabe Raschigs.

Die eingehende Untersuchung der Kresolseifenlösung hat sich auf folgende Ermittlungen zu erstrecken:

1. Bestimmung des Gehaltes an freiem und Gesamtalkali;
2. Bestimmung des Seifengehaltes; Untersuchung der Fettsäuren (Säurezahl, Jodzahl);
3. Bestimmung des Gesamtkresolgehaltes, Untersuchung des Rohkresols und Bestimmung des Gehaltes an Metakresol;
4. Bestimmung des Gehaltes an Neutralölen, Kohlenwasserstoffen.

Über die Untersuchung von Liquor Cresoli saponatus siehe auch Bohrisch (Pharm. Centralh. 62, 265, 281, 297; 1921).

Zur Bestimmung des freien Alkalis werden nach Schmatolla (Pharmaz. Ztg. 47, 978; 1902) 10 ccm = 10,4 g vom spez. Gew. 1,040 Kresolseifenlösung in einem Meßzylinder von 50 ccm Inhalt mit ca. 15 ccm einer Lösung von 2 Teilen kaltgesättigter Natriumchloridlösung und 1 Teil Wasser bei ca. 20 bis 25° kräftig durchgeschüttelt. Nach Zusatz von 10 ccm Äther wird weitergeschüttelt, bis die Natriumchloridlösung nach kurzem Stehen sich fast vollkommen klar abscheidet. In der abgeschiedenen Natriumchloridlösung, deren Volumen sich durch Aufnahme des wässerigen Anteiles der Kresolseifenlösung vermehrt hat, wird, nachdem man das Gesamtvolumen festgestellt hat, das aufgenommene freie Alkali durch Titration mit n-Salzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt, indem man mit einer Pipette 10 ccm herausaugt. Der für 10 ccm gefundene Wert wird auf das Gesamtvolumen der Natriumchloridlösung umgerechnet. Bei einem größeren Gehalt an freiem Alkali als etwa 0,75 % muß die Ausschüttelung mindestens dreimal mit frischer Natriumchloridlösung gleicher Konzentration erfolgen, indem man die mit der Kresolseifenlösung ge-

schüttelte Natriumchloridlösung mit einer Pipette vollständig heraus-saugt und durch die gleiche Menge frischer Lösung ersetzt.

Für die **Bestimmung des Gesamtalkalis** nach Schmatolla (Pharmaz. Ztg. 47, 978; 1902) bereitet man sich zunächst eine mit ca.  $\frac{1}{3}$  Wasser verdünnte Salzsäure (ca. 18%), deren Gehalt man durch Titration ermittelt. 10 ccm dieser Salzsäure werden nun mit der oben angegebenen Natriumchloridlösung auf genau 20 ccm aufgefüllt. Auf dieses Gemisch läßt man vorsichtig genau 20 ccm Kresolseifenlösung und 10 ccm Petroleumäther auffließen und, nachdem man den Stand der Lösung noch einmal geprüft hat, schüttelt man kräftig durch. Die Lösungen scheiden sich sehr schnell fast ganz klar ab. Man notiert den Stand der Natriumchloridlösung und bestimmt in 10 ccm davon die freie Salzsäure mit n-Kalilauge unter Anwendung von Methylorange. Entsprechend z. B. die Acidität von 10 ccm der angewendeten Salzsäure 27,1 ccm n-Kalilauge, stieg das Volumen der sauren Natriumchloridlösung auf 28,2 ccm und verbrauchten 10 ccm derselben 2,4 ccm n-Kalilauge, so beträgt die Gesamtalkalinität der Kresolseifenlösung:  $27,1 - 6,7 = 20,4$  ccm n-Kalilauge  $\times 0,056 = 1,1424$  g = 5,5% KOH.

Die **Bestimmung der Fettsäuren** wird am einfachsten und schnellsten volumetrisch nach dem von Deiter (Veröffentlichungen aus dem Gebiet des Militär-Sanitätswesens, Heft 38 u. Heft 41) ausgearbeitetem Verfahren, über welches Serger (Apoth.-Ztg. 26, 369; 1911) berichtet, ausgeführt. 20 g Kresolseifenlösung werden in einer geräumigen Porzellanschale zweimal mit je 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft; da die Kresole mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind, so ist der Rückstand frei von Kresolen und besteht in der Hauptsache aus Seife. Der Seifenrückstand wird mit ca. 40 ccm Wasser in einen graduierten Glasstopfenzylinder von 100 ccm Inhalt gespült, mit 5 g Natriumchlorid und 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) tüchtig geschüttelt und nach Zusatz von genau 20 ccm Petroleumäther abermals tüchtig geschüttelt. Nach kurzer Zeit hat sich die Mischung in zwei Schichten getrennt, von denen die obere eine Lösung der Fettsäuren in Petroleumäther darstellt. Die Höhe dieser Schicht wird genau abgelesen und ergibt nach Abzug der zugefügten 20 ccm die Fettsäuremenge in Kubikzentimetern. Die erhaltene Zahl, multipliziert mit 0,92 (dem spez. Gewicht der Leinölfettsäuren) ergibt die Fettsäuremenge in Grammen; diese Zahl verfünffacht gibt den Fettsäuregehalt der untersuchten Kresolseifenlösung in Prozenten. Bezeichnet man mit  $a$  das Volumen der Petroleumätherschicht, dann ist der Fettsäuregehalt in Prozenten =  $(a - 20) \times 4,60$ .

Man kann auch den vom Kresol befreiten Seifenrückstand in Wasser lösen, aus der Lösung die Fettsäuren mit 25 ccm  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure abscheiden und ihre Menge durch Zurücktittieren bestimmen. Bei guten Präparaten sollen hierbei höchstens 8 ccm  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge (bei Anwendung von 10 g Kresolseifenlösung) zum Zurücktittieren verbraucht werden.

Sollen die Fettsäuren auf gewichtsanalytischem Wege ermittelt und außerdem auf ihre Abstammung untersucht werden, so verfährt man

mit dem Seifenrückstand, welchen man nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten hat, in folgender Weise: Man löst den Seifenrückstand in etwa 70 ccm Wasser, spült die Lösung mit Wasser in eine Arzneiflasche von ca. 200 ccm Inhalt und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Nach dem Verkorken der Flasche erhitzt man im Wasserbade so lange, bis die ausgeschiedenen Fettsäuren klar auf der wässrigen Lösung schwimmen. Zur erkalteten Flüssigkeit wägt man 35 g Petroleumbenzin, verschließt die Flasche und bewegt sie, bis die Fettsäuren in Lösung gegangen sind. Sodann stellt man die Flasche auf den Stopfen, lüftet diesen so weit, daß die wässrige Flüssigkeit langsam bis auf einen  $\frac{1}{2}$  bis 2 ccm betragenden Rest ausläuft. Zum verbleibenden Flascheninhalt fügt man ca. 1 g Traganthpulver, schüttelt etwa 20 mal kräftig durch, läßt einige Minuten stehen und tariert inzwischen das zur Aufnahme der Benzinlösung bestimmte Wäge- oder Becherglas. In dieses gießt man sodann die klare Benzinlösung (ca. 30 g) bis auf einen geringen Rest ab, wägt, verdunstet und trocknet den Rückstand bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur bis zum nicht weiter abnehmenden Gewicht.

Für die Bestimmung des Molekulargewichtes der Fettsäuren wird ein Teil dieses Rückstandes genau abgewogen, in Alkohol gelöst und die Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge, Phenolphthalein als Indikator titriert. Das Molekulargewicht wird nach der Formel  $\frac{56 \cdot b}{c \cdot 0,0056}$  berechnet, wenn  $b$

die Fettsäuremenge in Grammen und  $c$  die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge bedeuten. Das Molekulargewicht der Leinölfettsäuren ist 280. Die Charakterisierung der Fettsäuren kann auch durch Bestimmung der Jodzahl in der üblichen Weise erfolgen.

Über die Bestimmung des Gehaltes an Fettsäuren siehe auch Rapp (Apoth.-Ztg. 24, 641; 1909). Nach Rapp beträgt der Fettsäuregehalt des Lysols ca. 30%. J. D. Riedel (Berichte 1912, 40) verlangt, daß die Kresolseifenlösung 27% Fettsäuren enthalte, und Keller (Apoth. Ztg. 24, 849; 1909) fordert einen Mindestgehalt von 28,5% Fettsäuren.

Nach Schmatolla (Pharmaz. Ztg. 64, 670; 1919) müssen auf 50% Kresol mindestens 21% wasserfreie Seife vorhanden sein. Jedes Prozent weniger verrät sich durch stark verminderte Löslichkeit der Kresolseifenlösung. Schmatolla bemerkt auch, daß nur die Fettseife die Wirkung hat, das Kresol leicht und völlig in Wasser löslich zu machen und Rapp (Apoth.-Ztg. 24, 641; 1909) berichtet über Versuchsergebnisse, nach welchen eine aus Leinölfettsäuren bereitete Seife, mit Kresol gemischt, stärker desinfizierend wirkt, als Ölsäureseife. Zuweilen sind im Handel Kresolseifenlösungen anzutreffen, die mit Harzseifen hergestellt worden sind. Nach Hellriegel (Apoth.-Ztg. 27, 893; 1912) läßt sich die Frage, ob Leinöl- oder Harzseife bei der Darstellung der Kresolseifenlösung verwendet wurde, leicht mit Hilfe der Säurezahl entscheiden, da zwischen den Säurezahlen von Fett- und Harzsäuren ein wesentlicher Unterschied besteht. Entsprechend einem mittleren Molekulargewicht von 297 bis 301 beträgt die Säurezahl für Leinöl 201 bis 184, während, wenn das Molekulargewicht für Harzsäuren mit 346 angenommen wird, dem eine Säurezahl von 162 ent-

spricht. Die Unterscheidung der Fettsäuren von den Harzsäuren kann auch sehr schön und unzweideutig mit Hilfe der Liebermann-Storchschen Farbenreaktion erfolgen. Zu diesem Zwecke wäscht man die abgeschiedenen Säuren so lange mit heißem Wasser, bis das Waschwasser auf Methylorange nicht mehr reagiert, und filtriert die Fettsäuren durch ein trockenes Filter. 1 ccm des trockenen Säuregemisches versetzt man alsdann mit 1 ccm Essigsäureanhydrid und schüttelt gut durch. Nach dem Absetzen hebt man das Essigsäureanhydrid mittels einer Pipette ab und versetzt es mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Harzsäuren tritt deutlich rotviolette Färbung auf, während Leinölfettsäure eine schöne grüne Farbe gibt.

Die für die **Bestimmung des Kresolgehaltes** erforderliche Trennung der Kresole von der Seife kann entweder direkt durch Destillation (Arnold und Mentzel, Apoth.-Ztg. 18, 134; 1903) oder mittels Wasserdampfdistillation (Fischer und Koske, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 19, 577) oder durch Fällung der Seife mit Barytlauge nach Dietz und Clauser (Chem.-Ztg. 22, 732; 1898) durchgeführt werden.

Der **Gehalt an Kresolen** wird nach dem Deutschen Arzneibuch V. in folgender Weise ermittelt: 20 g Kresolseifenlösung werden in einem Kolben mit 60 g Wasser verdünnt, mit Methylorange versetzt und mit Schwefelsäure bis zur Rotfärbung angesäuert. Hierauf wird mit Wasserdampf destilliert. Sobald das anfangs milchig trübe Destillat klar übergeht, wird die Kühlung abgestellt und weiter destilliert, bis Dampf aus dem Kühlrohr auszutreten beginnt. Alsdann wird die Kühlung wieder angestellt und die Destillation noch weitere 5 Minuten lang fortgesetzt. Das Destillat wird mit 20 g Natriumchlorid versetzt und mit 80 g Äther kräftig ausgeschüttelt. Von der abgehobenen Ätherschicht wird der Äther abdestilliert; das zurückbleibende Kresol wird im aufrechtstehenden Kolben 40 Minuten lang bei 100° getrocknet und dann gewogen. Das Gewicht muß mindestens 9,5 g betragen. Das auf diese Weise isolierte Rohkresol muß nach dem Deutschen Arzneibuch V. folgenden Anforderungen entsprechen: Unterwirft man 50 g Rohkresol aus einem Destillationskölbchen von ungefähr 70 ccm Inhalt der Destillation, so müssen mindestens 46 g zwischen 199° und 204° übergehen. — Schüttelt man 10 ccm Rohkresol mit 50 ccm Natronlauge (ca. 15 proz.) und 50 ccm Wasser in einem Meßzylinder von 200 ccm Inhalt, so dürfen nach halbstündigem Stehen nur wenige Flocken ungelöst bleiben (Naphthalin). Setzt man dann 30 ccm Salzsäure (25 proz.) und 10 g Natriumchlorid hinzu, schüttelt und läßt darauf ruhig stehen, so sammelt sich die ölige Kresolschicht oben an, deren Volumen mindestens 9 ccm betragen muß. — Der Gehalt an Metakresol wird nach der Methode von Raschig (S. 273) bestimmt; er muß mindestens 50% betragen.

Dieses Verfahren zur Trennung des Kresols von der Seife gibt nur annähernd richtige Werte (siehe auch Schmatolla, Chem.-Ztg. 27, 634; 1903), da die Kresole bei höherer Temperatur sehr flüchtig sind, so daß beim Trocknen des Abdampfrückstandes der Ausätherung im Trockenschranke Verluste unvermeidlich sind. Richtiger ist es, die

ätherische Kresollösung mit entwässertem Calciumchlorid oder Natriumsulfat (ca. 20 Stunden) völlig vom Wasser zu befreien und den Äther bei einer den Siedepunkt desselben nicht wesentlich übersteigenden Temperatur zu entfernen.

Über die quantitative Entfernung des Wassers und Äthers aus bei der Untersuchung phenolhaltiger Produkte abgeschiedenen Phenolgemischen siehe Ditz (Zeitschr. f. angew. Chem. **34**, 634; 1921).

Das aus der Kresolseifenlösung isolierte Kresol ist qualitativ nicht mehr dasselbe, welches zur Herstellung derselben verwendet worden ist, denn es enthält in nicht unerheblichen Mengen noch Äther, Wasser, außerdem Spuren flüchtiger Fettsäuren. Das spez. Gewicht des Kresols nach der Abscheidung aus der Kresolseifenlösung ist wesentlich niedriger als das des zur Herstellung verwendeten (Herzog und Kleinmichel, Apoth.-Ztg. **29**, 402; 1914). Es gibt bei der Prüfung auf Naphthalin nach dem Deutschen Arzneibuch V. (Schütteln von 10 ccm Kresol mit 50 ccm Natronlauge [15 proz.] und 50 ccm Wasser) immer eine gewisse Trübung, auch wenn das verwendete Kresol vor der Verarbeitung in Natronlauge klar löslich war.

Deiter (Veröffentl. aus dem Gebiet des Militär-Sanitätswesens, Heft 38, S. 73 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **50**, 586; 1911) hat ein Verfahren zur Bestimmung des Kresols ausgearbeitet, bei welchem die Seife als Natronseife ausgesalzen und durch Filtration von dem, in Kresolnatrium übergeführten, Kresol getrennt wird. Etwa 5 g der Kresolseifenlösung werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm Natronlauge (33 proz.) versetzt. Unter Umrühren bildet sich eine salbenartige Masse, die mit 100 g Natriumchlorid gemischt und nach Zusatz von 200 ccm Wasser bis zum starken Sieden und Bildung einer dicken Krystallhaut erhitzt wird. Hierauf wird durch Eintauchen der Schale in Wasser, evtl. Eiswasser, rasch abgekühlt und die abgeschiedene Seife sofort abfiltriert. Dies geschieht, indem man zunächst dekantiert, die in der Schale zurückbleibende Seife mittels eines Pistills zerreibt und mit gesättigter Natriumchloridlösung auswäscht. Die Filtration erfolgt mittels Saugpumpe. Das Filtrat, welches die Kresole enthält, wird mit zweimal je 20 ccm Wasser in einen Scheidetrichter übergespült und in diesem mit 30 ccm Salzsäure (25 proz.) und mit etwa 100 ccm Wasser versetzt. Nach dem Erkalten fügt man 100 ccm Äther hinzu und schüttelt die Kresole aus. Die ätherische Lösung wird zweimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen und dann quantitativ in einen 300 ccm fassenden Rundkolben gebracht, aus welchem man den Äther abdestilliert. Empfehlenswert ist es, der ätherischen Kresollösung das Wasser in der oben angegebenen Weise zu entziehen, um das Trocknen des Verdampfungsrückstandes bei höherer Temperatur zu vermeiden.

Diese Untersuchungsmethode versagt (Deiter, Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens, Heft 41, S. 38 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie **50**, 588; 1911), wenn die Kresolseifenlösung an Stelle von Leinölseifen, wie das Deutsche Arzneibuch V. verlangt, Harzseifen enthält, da infolge der Leichtlöslichkeit der abietinsauren Salze eine vollständige Abscheidung der Seife durch natriumchloridhaltige Natron-

lauge nicht möglich ist. In solchen Fällen erfolgt die Ermittlung des Kresolgehaltes durch Differenzbestimmung. 20 g Kresolseifenlösung werden in einen Meßzylinder eingewogen, mit 20 ccm  $\frac{2}{3}$ -gesättigter Natriumchloridlösung gemischt, mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt und kräftig geschüttelt. Nach Zusatz von 20 ccm Petroleumäther wird abermals kräftig geschüttelt, worauf man absetzen läßt und das Volumen der Petroleumätherschicht abliest. Von diesem zieht man das Volumen des zugesetzten Petroleumäthers ab, ferner dasjenige der Seifenfettsäuren — berechnet aus der nach Angabe auf S. 1060 bestimmten Menge und aus deren spez. Gewicht 0,92 — und endlich die Menge der nach dem im folgenden (S. 1064) beschriebenen Verfahren bestimmten Kohlenwasserstoffe. Der Rest entspricht den Kresolen und kann mittels des spez. Gewichtes 1,04 auf Gewichtsprocente umgerechnet werden.

Weitere Verfahren zur Bestimmung des Kresol- und Seifengehaltes wurden von Schmatolla (Pharmaz. Ztg. 58, 676; 1913 u. 64, 670; 1919) mitgeteilt. Die in letzterer Veröffentlichung beschriebene Methode ermöglicht die Prüfung einer Kresolseifenlösung auf den richtigen Gehalt in einfacher Weise in wenigen Minuten. Man bringt in einen schmalen graduierten Zylinder von 25 ccm Inhalt 4 ccm konz. Natriumchloridlösung, dann 6 ccm verdünnte Salzsäure, mischt, schichtet darüber 5 ccm Benzol, Benzin oder Äther und läßt langsam 10 ccm der Kresolseifenlösung zufließen. Man verschließt mit einem Stopfen und schüttelt 1 Minute schnell und kräftig durch. Es scheiden sich sehr schnell zwei Schichten ab; die untere wässrige, saure Salzlösung und die obere, häufig etwas trübe Kresol-Fettsäure-Benzolschicht. Meist kann man schon nach 5 Minuten ablesen. Die untere Schicht darf höchstens auf 13 ccm gestiegen sein, die obere, ölige Schicht beträgt dann mindestens 12 ccm, nie weniger.

Behufs Bestimmung der Kohlenwasserstoffe (Neutralöle) werden nach Deiter (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens, Heft 41, S. 38 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 589; 1911) 20 g Kresolseifenlösung in einem Meßzylinder von 200 ccm Inhalt mit 75 ccm Kalilauge (8proz.) geschüttelt und hierauf mit 75 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Äther und Petroleumbenzin versetzt. Man schwenkt langsam auf und nieder; es darf nicht geschüttelt werden, da die sonst entstehende Emulsion untrennbar bleibt. Von der Äther-Benzinlösung wird ein bestimmter Teil abgemessen und in einem gewogenen Kölbchen das Äther-Benzin-Gemisch abdestilliert; der Verdunstungsrückstand wird 2 Stunden bei 100° getrocknet. Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen in Prozenten =  $\frac{g \cdot w \cdot 5}{v}$ , wenn  $v$  das abgemessene Volumen,

$w$  das Gesamtvolumen des Äther-Benzingemisches ist. Nach Rapp (Apoth.-Ztg. 24, 641; 1909) enthält Lysol 0,6% Neutralöle.

Die mangelhafte Zusammensetzung zahlreicher im Handel befindlicher Ersatzpräparate für Kresolseifenlösung hat im Laufe des Jahres 1920 eine Reihe von einzelstaatlichen Erlassen über die Kennzeichnung der Kresolpräparate zur Folge gehabt, die auf Veranlassung des Reichsministeriums des Innern ergangen sind. Nach diesen Erlassen dürfen

künftighin Kresolpräparate nur noch in den Handel gebracht werden, wenn sie auf ihrer Packung einen deutlich leserlichen Aufdruck enthalten, aus dem zu ersehen ist: 1. ob und wieviel Seife das Präparat enthält, 2. ob und wieviel durch Titrieren mit Phenolphthalein festzustellendes freies Alkali vorhanden ist, 3. wieviel Kresol es enthält und 4. ob das Kresol der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches V. entspricht.

Der Schweizerische Verein analytischer Chemiker (Chem.-Ztg. 31, 1028; 1907) stellt an Kresolpräparate, die zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten oder als Desinfektionsmittel verwendet werden, folgende Anforderungen: 1. Die Kresolpräparate sollen vollkommen klar und in Wasser, Alkohol, Äther, Petroleum, Benzin, Benzol, Chloroform und Glycerin löslich sein. 2. Sie müssen wenigstens 50% Phenole (Kresole) vom Siedepunkt 187 bis 210° enthalten, was dann zutrifft, wenn 100 ccm bis zu 210° destilliert, nach Zusatz von Natriumchlorid zum Destillat und gemischt eine Kresolschicht von mindestens 45 ccm liefern. 3. Die für Veterinär- und medizinische Zwecke dienenden Kresolpräparate müssen neutral reagieren, was dann angenommen werden kann, wenn eine Partie mit der fünffachen Menge Kochsalzlösung geschüttelt und filtriert, auf Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung keine Rotfärbung erfährt.

### Creolin. Cyllin.

Creolin der Vereinigten Creolinfabriken Pearson, Hamburg-Aussig-Hull, und Cyllin der Jeyes Sanitary Compounds Comp. Ltd. in London sind dunkelbraune, ölige, nach roher Carbonsäure riechende Flüssigkeiten, die mit Wasser eine milchkafeeähnliche Emulsion geben. Nach Kochs (Creolin Pearson, Apoth.-Ztg. 21, 821; 1906 und Cyllin, Apoth.-Ztg. 20, 885; 1905) haben diese beiden Präparate folgende Zusammensetzung:

	Creolin Pearson	Cyllin
Spez. Gewicht 15° .	1,0531	1,042
Kohlenwasserstoffe .	46,22 %	29,37 %
Harzsäuren . . . . .	26,11 %	—
Harz- u. Fettsäuren	—	20,64 %
Kresole . . . . .	15,07 %	—
Phenole . . . . .	—	35,05 %
Wasser . . . . .	7,97 %	10,78 %
Basen . . . . .	2,71 %	2,39 %
Asche . . . . .	1,96 %	0,67 %
	Creolin Pearson ist demnach eine Lösung von kresolhaltiger, roher Carbonsäure in Steinkohlenteeröl und Harzseife. Kresolsulfosäure war nicht nachweisbar.	Cyllin ist demnach eine mit Hilfe von verseiften Fett- und Harzsäuren löslich gemachtes Steinkohlenteeröl mit ungefähr 35% Phenolen. Die abgeschiedenen Säuren hatten die Verseifungszahl 166,9, das Molek.-Gewicht 366 und gaben sehr stark die Morawski'sche Reaktion (s. Mercks Reag.-Verz.) auf Fichtenharz (siehe diesen Band S. 423 und 490).

Bei der Untersuchung von Creolin puriss. der Creolinfabriken Pearson fand Gawalowski (Pharmaz. Post 44, 903; 1912) folgende Werte:  $D_{15} = 1,035$ , Wasser 6%, Kresole 39% (Siedep. 190 bis 290°), Kohlenwasserstoffe 40%, Seife und Destillationsrückstand 15%.

Verfahren zur Trennung und Bestimmung der Bestandteile des Creolins wurden angegeben von Weyl (Ber. 22, 138; 1889), Otto und Beckurts (Pharmaz. Centralhalle 30, 227; 1889), Pfrenger (Arch. d. Pharmazie 228, 701; 1890), Gawalowski (Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. 42, 1003, 1165; 1904) und Schneider (Desinfektion 5, 89, durch Chem. Centralblatt 1912, II, 50).

Am empfehlenswertesten erscheint der Untersuchungsgang, der von Pfrenger benutzt worden ist. Nach seinen Angaben wird die Analyse des Creolins in folgender Weise ausgeführt:

a) **Bestimmung der Phenole.** Eine gewogene Menge Creolin wird in Äther gelöst und die Lösung mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt; der vom wässrigen Teil getrennten ätherischen Lösung wird der Äther durch Destillation und Erwärmen des Rückstandes im Wasserbade möglichst entzogen. Aus dem Rückstande werden durch mehrmaliges Behandeln mit Kalilauge die Phenole aufgenommen und durch Zersetzen der Phenolate mit Salzsäure im freien Zustande erhalten. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und wägt den Rückstand.

b) **Bestimmung der Kohlenwasserstoffe.** Dem von den Phenolen befreiten Teil von a) werden durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure die Basen entzogen; der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

c) **Bestimmung der Harz- resp. Fettsäuren.** Der wässrige Teil des mit Äther ausgezogenen Creolins von a) wird mit Salzsäure angesäuert. Die freigewordenen Säuren werden mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand bei 100° getrocknet.

d) **Bestimmung der Basen.** Eine gewogene Menge Creolin wird mit salzsäurehaltigem Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung wird filtriert, mit Natronlauge im Überschuß versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand gewogen.

e) **Bestimmung des Natriums.** Eine gewogene Menge Creolin wird im Platintiegel verdampft, der Rückstand geglüht, die Asche mit Schwefelsäure abgeraucht und der Glührückstand nach Zusatz von festem Ammoniumcarbonat in das neutrale Sulfat übergeführt.

f) **Bestimmung des Wassergehaltes nach der Methode von Hofmann - Marcusson** (D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., S. 104; 1918) durch Destillation mit Xylol, welches vorher durch Schütteln mit Wasser gesättigt wurde, und Ablesen des am Grunde des Xyloldestillates im verjüngten Meßzylinder abgesetzten Wassers.

In England hat die „Lancet-Kommission“ zur Prüfung von teeröhlhaltigen, emulsionsbildenden Desinfektionsmitteln die sog. Aceton-Barytmethode (The Lancet 1909, Vol. II, Nr. 20, S. 1454) empfohlen.

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß die Phenole durch Behandlung mit Bariumhydroxyd im Überschuß in wasserlösliche Bariumphenolate übergeführt, die Seife als Barytseife ausgefällt und die Teeröle in unlöslicher Form abgeschieden werden. Die wässrige Phenolatlösung wird vom Niederschlag abfiltriert und die mit den neutralen Teerölen gemischte Barytseife durch Aceton von ersteren getrennt. Nach Schneider (Desinfektion 5, 89 durch Chem. Centralblatt 1912, II, S. 50) hat dieses Verfahren zwei Fehlerquellen; die Barytseife ist nicht vollständig unlöslich in Aceton und nicht alle Phenole geben leicht lösliche Bariumsalze. Schneider empfiehlt für die Trennung und Bestimmung der Bestandteile des Creolins eine Modifikation des Destillationsverfahrens, bezüglich dessen Ausführung auf das Original und das angeführte Referat verwiesen wird.

### Ersatzpräparate für Kresolseifenlösung.

Infolge des völligen Mangels an Leinöl und anderen Rohstoffen für die Seifenfabrikation während des Krieges kamen eine Reihe von seifenfreien Ersatzprodukten in den Handel. Die wichtigsten von diesen sind;

### Kresotinkresol.

Kresotinkresol, hergestellt von E. Merck, Darmstadt, ist eine Lösung von Kresol in einer wässrigen Lösung von kresotinsaurem Natrium. Gehalt an Rohkresol annähernd 50%. Der Gehalt an Kresotinsäure beträgt 15 bis 16%, entsprechend 18 bis 19% kresotinsaurem Natrium. Wassergehalt 31 bis 32%.

Kresotinkresol stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit dar, welche in Wasser bis auf einen sehr geringen Rückstand löslich ist. Spez. Gewicht 1,09 bis 1,10.

Zur Prüfung auf freies Alkali werden 10 ccm Kresotinkresol mit 10 ccm gesättigter Natriumchloridlösung und 5 ccm Benzol in einem Scheidetrichter geschüttelt. Nach Trennung der beiden Schichten werden 10 ccm der wässrigen Lösung mit Phenolphthaleinlösung versetzt; Rotfärbung darf nicht eintreten.

Die Bestimmung des Gehaltes an Gesamt-Rohkresol und an Metakresol kann in der vom Deutschen Arzneibuch V. für Kresolseifenlösung vorgeschriebenen Weise (siehe S. 1162) ausgeführt werden, jedoch ist der Zusatz von Schwefelsäure vor der Wasserdampfdestillation zu unterlassen.

Von dem vorschriftsmäßigen Kresolgehalt des Kresotinkresols kann man sich rasch durch folgende, überaus einfache Prüfung überzeugen. In einem graduierten Schüttelzylinder von 100 ccm Inhalt werden 40 ccm Kresotinkresol, 40 ccm gesättigte Natriumchloridlösung und 20 ccm Äther einige Minuten geschüttelt. Nachdem sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben, muß das Volumen der oberen ätherischen Lösung 40 ccm betragen.

Zur Bestimmung der Kresotinsäuremenge und des Gehaltes an gebundenem Alkali wird die bei der vorhergehenden Prüfung erhaltene

wässrige Lösung von der ätherischen Flüssigkeit getrennt und mit einer bestimmten Menge n-Schwefelsäure versetzt. Die freigewordenen Kresotinsäuren werden mit Äther vollständig ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wird nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat verdampft und der Rückstand nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen. Die nach Entfernung der Kresotinsäuren verbliebene wässrige Lösung wird unter Anwendung von Methylorange mit n-Kalilauge titriert.

Über die Gehaltsbestimmung wässriger Kresotinkresollösungen siehe Finke (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1918, Heft 72, S. 145).

### **Betalysol und Kresolseifenersatz**

der Chem. Fabrik Schülke & Mayr in Hamburg sind Präparate mit einem Kresolgehalt von 50%, die in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmen; sie lösen sich bis zu etwa 3% klar in Wasser. Die wässrigen Lösungen reagieren alkalisch. Nach Neufeld (Dtsch. med. Wochenschr. 44, 1015; 1918) enthält Betalysol 12% Kresolalkalisalze.

### **Cresilol**

von der Chemischen Fabrik J. D. Riedel, A.-G., Berlin-Britz, ist eine Kresol-Kali-Natronlösung mit einem Gehalt von 50% Kresol. Cresilol ist eine im auffallenden Lichte fast schwarze, im durchfallenden Lichte rotbraune Flüssigkeit, die sich in Wasser trübe löst; die wässrige Lösung hat das Aussehen von Milchkaffee.

### **Fawestol**

hergestellt von der Chemischen Fabrik Westend, G. m. b. H. in Berlin-Weißensee, ist ein nahezu 100proz. Kresolpräparat, welches durch einen geringen Zusatz eines unbekanntes Körpers in Wasser leichter löslich gemacht worden ist. Fawestol ist bis zu 2,25% in Wasser klar löslich. Die 2proz. wässrige Lösung reagiert neutral und entspricht in ihrem Desinfektionswerte einer 5proz. Kresolseifenlösung.

### **Kremulsion R**

der Chemischen Fabrik D. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. ist ein Teerölpräparat, welches sich mit Wasser, wie Creolin, zu einer emulsionsartigen, milchigen Lösung mischen läßt.

### **Kresolit**

hergestellt von A. Ban in Stuttgart ist eine schwarzbraune, ölige Flüssigkeit von Kresolgeruch. Nach Untersuchungen von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip enthält Kresolit zwischen 185 und 220° siedende Phenole, im wesentlichen 50% freie Kresole, daneben Kresolnatrium. Die Lösungen reagieren alkalisch.

**Phenolut**

der Chemischen Fabrik L. Elkan Erben, G. m. b. H. in Berlin, ist eine kolloidale Kresollösung mit einem Gehalt von 40% Kresol. Nach Neufeld und Schiemann (Dtsche. med. Wochenschr. 43, 928; 1917) kann Phenolut für die allgemeine Desinfektion nicht in Frage kommen, da es aus verschiedenen Schichten von ganz ungleicher Wirksamkeit besteht und gleichmäßige Lösungen sich ohne weiteres nicht herstellen lassen.

Die Untersuchung der angeführten Ersatzpräparate für Kresolseifenlösung erfolgt im wesentlichen nach den unter „Kresolseifenlösung“ (S. 1158) und „Creolin“ (S. 1165) beschriebenen Verfahren.

# Die Weinsäure-Industrie.

Von

Dr.-Ing. **Wilhelm Klapproth**, Nieder-Ingelheim.

Die Abfallprodukte der Weinbereitung dienen der Weinsäureindustrie als Rohmaterial. Aus ihnen werden Weinsäure, Weinstein und einige andere weinsaure Salze, wie Seignettesalz, neutrales weinsaures Kalium, Brechweinstein und Eisenweinstein, technisch gewonnen.

Die Rohmaterialien der Weinsäureindustrie lassen sich unter den Namen „Weinhefe, Rohweinstein und weinsaurer Kalk“ zusammenfassen; sie werden durch Trocknen oder durch einfache Krystallisations- und Fällungsprozesse aus den Rückständen der Weinbereitung gewonnen. Die Weinsäure ist in diesen Materialien als Weinstein oder als neutrales Calciumtartrat oder als Gemisch dieser beiden Salze enthalten.

Die Weinhefe, der Bodensatz des ausgegorenen Traubenmostes, ist das wichtigste Rohmaterial. In feuchtem Zustande ist die von dem neuen Wein abgepreßte Weinhefe eine zähe, lehmartige Masse von weinähnlichem, gleichzeitig widerlichem Geruche und schmutzgelber bis dunkelroter Farbe. Die Weinhefe wird am Produktionsort getrocknet, und zwar möglichst schnell und gründlich, damit der Weinsäuregehalt nicht durch Vegetation von Spalt- und Schimmelpilzen zurückgeht. Die getrocknete Weinhefe ist die übliche Handelsware. Sie besteht aus gelblichen bis dunkelroten unregelmäßigen Stücken, deren mittlere Größe etwa einer Walnuß entspricht. Ihr Gehalt an Weinsäure, die in Form von Kaliumbitartrat und neutralem Calciumtartrat vorhanden ist, beträgt etwa 15 bis 35%, selten bis zu 40%. Im übrigen besteht die Weinhefe aus den getrockneten Hefezellen und enthält außer kleinen Mengen anorganischer Salze noch zufällige Verunreinigungen, die aus dem Traubensaft oder von den zur Behandlung des Weins verwandten Materialien herrühren (Schalen, Rippen und Kerne der Trauben, Ton, Schwefel und Gips). Man unterscheidet nach ihrem Ursprungslande italienische, spanische, französische, österreichisch-ungarische und Levantiner Hefen. Unter dem letzten Namen werden dalmatinische, griechische, türkische, südrussische usw. Hefen zusammengefaßt. Die Hefen zeigen nach ihrem Produktionsort einige charakteristische Verschiedenheiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (vgl. darüber Warrington, Journ. Chem. Soc. **13**, 925; 1875 und Rasch, Fabrikat. d. Weins. Berlin 1897).

Unter dem Namen „Rohweinstein“ werden alle weinsteinhaltigen Rohmaterialien mit mehr als 40% Weinsäure zusammengefaßt. Man unterscheidet Faßweinstein, der durch Ausklopfen von Weinfässern gewonnen wird, und Hefenkrystalle und Tresterfloß, die durch Auskochen und Auskrystallisieren aus Weintrestern und minderwertigen Hefen dargestellt werden. Die besten halbraffinierten Weinstein, St. Antimo-Krystalle, bilden das Rohmaterial für die Fabrikation der *Cristalli tartari*, von Seignettesalz und anderen weinsäuren Salzen.

Limo, Sablons und weinsaurer Kalk sind Halbfabrikate, die durch Fällung aus weinsäurehaltigen Laugen gewonnen werden.

## I. Die Untersuchung der Rohmaterialien.

Bei dem verhältnismäßig hohen Werte der Weinsäurerohmaterialien und der oft ungleichmäßigen Beschaffenheit der Warenposten muß die Musterziehung in besonders sorgfältiger Weise vorgenommen werden. Man leert sämtliche Säcke aus und verfährt im übrigen wie Bd. I, S. 10 beschrieben ist. Die entnommenen Proben werden fein gemahlen; nötigenfalls mahlt man das Muster im Laboratorium nochmals mit einer für feines Mehl eingestellten Kaffee- oder Laboratoriumsmühle.

Für die Beurteilung der Rohmaterialproben ist der Bitartratgehalt und der Gesamtweinsäuregehalt wichtig. Der Weinsäuregehalt ist für sämtliche Zweige der Weinsäureindustrie von Interesse; der Bitartratgehalt kommt für die Darstellung von raffiniertem Weinstein und von anderen weinsteinsäuren Salzen in Betracht. Die Analysenergebnisse werden bei der Bitartratanalyse in Prozenten Weinstein, bei der Gesamtweinsäurebestimmung, der sog. Totalsäureanalyse, in Prozenten Weinsäure angegeben. Es ist im allgemeinen nicht üblich, den Wassergehalt der Proben bei den Befunden anzugeben, obwohl durch die Vernachlässigung des Wassergehalts nicht nur Analysendifferenzen herbeigeführt werden können, sondern auch ein wesentlicher Faktor für die Beurteilung eines Rohmaterialpostens außer acht gelassen wird. Ungenügend getrocknete Warenposten gehen durch die Entwicklung von Spalt- und Schimmelpilzen oft in wenigen Wochen um mehrere Prozente im Weinsäuregehalt zurück; selbst einzelne, anscheinend gut lufttrockene Weinhefemuster, die in sorgfältig verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt wurden, hatten in 5 Jahren 1 bis 3% ihres Weinsäuregehalts eingebüßt. Dazu kommt, daß in den ungenügend getrockneten Materialien durch die Pilzvegetation schleimige Körper gebildet werden, die für die spätere Verarbeitung höchst lästig sind. Es wäre deshalb zweckmäßig, den bei 100° C bestimmten Wassergehalt der Proben bei den Analysenbefunden anzugeben.

Sowohl bei der Bitartratanalyse wie bei der Gesamtweinsäurebestimmung wird die Weinsäure jetzt ausschließlich als saures Kaliumsalz zur Fällung gebracht, dessen Menge alsdann durch Titration bestimmt wird. Man verwendet zur Titration  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{1}$  Normal-Kalilauge, die unbedingt frei von Kohlensäure sein muß, und deren Titer durch reinen, bei 100° C getrockneten Weinstein bestimmt ist.

Die Titrationen werden in der Siedehitze zu Ende geführt. Als Indikator dient bei der Analyse von Rohmaterialien ausschließlich rötlich-violettes Lackmuspapier, und zwar muß zur Analyse Lackmuspapier von der gleichen Präparation verwandt werden wie zur Einstellung der Normallauge. Beim Arbeiten mit  $\frac{n}{2}$ - oder n-Natronlauge muß die Bürette die Ablesung von  $\frac{1}{100}$  ccm gestatten.

Das Molekulargewicht der Weinsäure ist 150, des Weinstein 188.

### 1. Bitartratbestimmung.

Eine annähernde Bestimmung des Weinsteingehalts liefert die einfache Titration. Bei Weinhefen mittlerer Qualität von 20 bis 30% Weinsäure fallen die Resultate wegen des Gehalts an sauren Salzen und sauren organischen Körpern etwa 3 bis 5% höher aus als der wirkliche Weinsteingehalt; bei unverfälschten Rohweinsteinen ist die Differenz kleiner. Es ist selbstverständlich, daß man durch die Ausführung der Titration etwaige Verfälschungen eines Materials durch saure Salze, z. B. Alaun, nicht aufdecken kann.

Auf einer annähernden Bitartratbestimmung beruhen auch einige Methoden, die früher handelsüblich waren: die Glühprobe und die *méthode à la casserole*. Bei der englischen Glühprobe wird das Material verascht, die Asche mit Wasser ausgezogen und das in Lösung gebrachte kohlen saure Kalium bestimmt; bei der französischen Kasserolleprobe findet ein Auskochen des Materials mit nachfolgender Wägung der aus der Lauge beim Erkalten abgeschiedenen Krystallmenge statt. Die Methoden, deren Ausführung P. Carles (*Les dérivés tartriques*, Paris 1892 und *Zeitschr. f. angew. Chemie* **11**, 183; 1898) näher beschreibt, sind nicht brauchbar, weil sie bei zufälligen oder absichtlichen Verunreinigungen des Materials ganz falsche Resultate liefern können.

Bei der von Philip & Co. (*Zeitschr. f. anal. Chemie* **29**, 577; 1890) angegebenen Methode zur Bitartratbestimmung wird der Weinstein mit Kalilauge genau neutralisiert und aus der abfiltrierten Lösung das Bitartrat durch Essigsäure und Alkohol ausgefällt. Die Resultate fallen, wenn in der Substanz noch andere Calciumsalze, z. B. Gips, vorhanden sind, unrichtig aus.

F. Klein (*Zeitschr. f. anal. Chemie* **24**, 379; 1885) kocht die zu untersuchende Probe mit Wasser aus, dampft die abfiltrierte Lösung ein und scheidet den Weinstein durch Zusatz von Chlorkalium möglichst vollständig ab. Der gefällte Weinstein wird abfiltriert und mit einer 10 proz., mit Weinstein vorher gesättigten Chlorkaliumlösung ausgewaschen und sodann titriert. Die Kleinsche Methode, die sich an das Waringtonsche Verfahren zur Bestimmung der Gesamtweinsäure anlehnt, ist im Handel nicht mehr gebräuchlich, obwohl sie gute Resultate liefert und auch noch von Fabre wieder warm empfohlen ist (*Chem.-Ztg.*, *Repert.* **23**, 4; 1899).

Die handelsübliche, sog. Oulmansche Bitartratbestimmungsmethode beschreibt Stiefel (*Das Raffinieren des Weinstein*, Wien 1894) folgendermaßen: „3,76 g des fein gepulverten Weinstein bringt man

in eine Literflasche, fügt 750 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und hält höchstens 5 Minuten im Sieden. Man füllt sodann die Flasche mit destilliertem Wasser auf und läßt erkalten. Nach dem Erkalten füllt man genau zur Marke an und filtriert durch ein trockenes Filter.  $\frac{1}{2}$  l des Filtrats wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird noch heiß mit 5 ccm Wasser gut angefeuchtet und nach dem Erkalten mit 100 ccm Alkohol von 95% gründlich verrührt. Man läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen und dekantiert den Alkohol durch ein trockenes Filter. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den etwa auf das Filter gekommenen Weinstein mit siedendem Wasser in die Schale zurück, bringt das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 100 ccm und titriert mit  $\frac{1}{5}$ -Kalilauge. Zu der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter addiert man 0,2 ccm, um den Verlust durch gelöstes Bitartrat auszugleichen.“

Sämtliche Bitartratbestimmungsmethoden sind wissenschaftlich nicht genau, weil bei dem Auskochen der Proben-Umsetzungen des Weinsteins eintreten können. Zu langes Kochen der Muster ist deshalb bei Ausführung der Bestimmungen zu vermeiden.

## 2. Gesamtweinsäurebestimmung (Totalsäureanalyse).

Die älteren, von Scribani, Scheurer-Kestner und Oliveri angegebenen Methoden, die sich auf Abscheidung und Wägung des Calciumtartrats gründen, sind allgemein verlassen, weil sie unzuverlässig und ungenau sind.

Die erste wissenschaftlich begründete Methode zur Bestimmung der Gesamtweinsäure lieferte Warrington (Journ. Chem. Soc. **1875**, 925). Die Grundzüge des Verfahrens sind: Ausfällen des vorhandenen Kalks als Calciumoxalat durch neutrales oxalsaures Kalium, Neutralisieren der Masse mit Kalilauge, Filtrieren, Abscheiden des Weinsteins in der Lösung durch Citronensäure unter Zusatz von Chlorkalium. Die Methode, die durch eingehende Untersuchungen von Grosjean (Journ. Chem. Soc. **1879**, 341 und **1883**, 331) und namentlich von Bornträger (Zeitschr. f. anal. Chemie **25**, 327; **1886** und **26**, 699; **1887**) sorgfältig durchgearbeitet wurde, hat sich im Handel gleichwohl nicht behauptet, weil sie zu umständlich ist.

Die zur Zeit allein für den Handel maßgebende Methode der Totalweinsäurebestimmung ist die „Methode Goldenberg 1907“.

Diese Methode ist hervorgegangen aus einem ursprünglich anscheinend von Jules herrührenden Verfahren, das von der Firma Goldenberg, Géromont und Co. näher beschrieben wurde und sich im Handel unter dem Namen „Originalmethode Goldenberg“ eingebürgert hatte (Zeitschr. f. anal. Chemie **22**, 270; **1883**). Die Substanz wird mit einem Überschuß von kohlensaurem Kalium gekocht, wodurch der Kalk als Calciumcarbonat abgeschieden und die Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geführt wird; man filtriert, fällt einen aliquoten Teil der Lösung durch Essigsäure und Alkohol und titriert den mit Alkohol gewaschenen Weinsteinniederschlag. Die Methode hat fol-

gende Fehler: Der Weinstein ist nicht ganz unlöslich in dem Gemisch von verdünntem Alkohol und Essigsäure; andererseits werden namentlich aus Weinhefe andere saure Substanzen, Pektinkörper, mit ausgefällt und dann als Weinstein mittitriert. Die Resultate waren deshalb durchgehends erheblich höher als der wahre Weinsäuregehalt. Da die Analysenergebnisse von der Größe des Überschusses an angewandtem kohlen-sauren Kalium abhingen und die zur Titration kommenden Weinsteinlösungen stark gefärbt waren, so wichen die Resultate verschiedener Analytiker überdies nicht selten um Prozente Weinsäure voneinander ab.

Diese Fehler sind vermieden bei der „Salzsäuremethode“, die ebenfalls von der Firma Goldenberg, Géromont und Co. angegeben wurde. Das ursprüngliche Verfahren (Chem.-Ztg. 12, 390; 1888) wurde im Jahre 1898 durch nähere Angaben über die Einzelheiten der Ausführung vervollständigt (Zeitschr. f. anal. Chemie 37, 213, 383; 1898).

Nachdem diese Methode einige Jahre allgemein im Gebrauch gewesen war, stellte sich das Bedürfnis heraus, die Vorschrift noch enger zu fassen, um die Unstimmigkeiten, die sich zwischen den Befunden verschiedener Analytiker fast regelmäßig einstellten, zu beseitigen. Es fanden daher im Anschluß an die Verhandlungen auf dem im Jahre 1906 in Rom abgehaltenen internationalen Kongreß für angewandte Chemie gründliche Diskussionen der beteiligten Laboratorien über zweckmäßige Abänderung der „Methode 1898“ statt. Dieselben führten schließlich zur Annahme der folgenden Fassung, in der alle Vorschriften so genau festgelegt sind, daß eine verschiedenartige Auslegung und somit größere Differenzen in den Befunden der Analytiker ausgeschlossen erscheinen (Zeitschr. f. anal. Chemie 47, 57; 1908).

Methode Goldenberg 1907: 6 g Rohmaterial mit einem Gehalt von mehr als 45% T. S. oder 12 g mit einem Gehalt von weniger als 45% T. S. werden mit 18 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 10 Minuten lang digeriert. Das Ganze wird sodann in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt gespült und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach gutem Durchschütteln filtriert man die Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß.

Von dem Filtrat werden mit einer Pipette, deren Volumen genau mit dem Inhalt der verwendeten Meßkolben übereinstimmen muß, 100 ccm in ein Becherglas von 300 ccm Inhalt pipettiert, welches 10 ccm einer Kaliumcarbonatlösung enthält: 100 ccm der letzteren entsprechen 66 g wasserfreiem  $K_2CO_3$ .

Nun wird erhitzt und 20 Minuten lang gekocht, bis sich der kohlen-saure Kalk in krystallinischer Form abgesetzt hat.

Die Flüssigkeit samt Niederschlag wird alsdann in einen 200-ccm-Meßkolben gespült, abgekühlt, mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

100 ccm des Filtrats werden hierauf entweder in einer Porzellanschale<sup>1)</sup> auf dem Wasserbade oder in einem Kolben aus Jenaer Glas

<sup>1)</sup> Porzellanschalen, die zur Markierung des Volumens von 15 ccm auf der Innenseite einen blauen Ring tragen, können von B. W. Haldenwanger, Charlottenburg, bezogen werden.

über einer erhitzten Platte bis zu einem Volumen von 15 ccm eingedampft und, noch heiß, langsam und unter fortwährendem Rühren mit 3,5 ccm Eisessig versetzt, worauf das Rühren noch 5 Minuten fortgesetzt wird. Nach 10 Minuten werden 100 ccm Alkohol (95 proz.) hinzugefügt und die Flüssigkeit nochmals 5 Minuten lang durchgerührt.

Nach weiteren 10 Minuten filtriert man unter Benützung einer Wasserstrahlpumpe<sup>1)</sup> ab und wäscht mit Alkohol so lange nach, bis das Waschwasser keine saure Reaktion<sup>2)</sup> mehr zeigt. Das Filter samt Niederschlag wird nun mit ca. 200 ccm heißen Wasser in eine Porzellschale gespült, die Lösung zum Kochen erhitzt und dann mit  $\frac{1}{5}$ -Lauge unter Verwendung von neutralem Lackmuspapier<sup>3)</sup> als Indikator titriert.

Die Lauge muß unter Verwendung desselben Indikators auf chemisch reinen Weinstein eingestellt werden.

Da bei dem Auffüllen bis zur Marke das Volumen der unlöslichen Bestandteile des Rohmaterials nicht berücksichtigt wurde, so muß noch eine Korrektur vorgenommen werden. Man ist übereingekommen, für Rohmaterial unter 45% Säure 0,80, für solches von 45 bis 60% 0,30 und für Rohmaterial von 60 bis 70% 0,20 vom erhaltenen Resultat abzuziehen.

Das Resultat für Rohmaterial mit mehr als 70% Säure bleibt ungeändert.

Die Methode Goldenberg 1907 ergibt gegenüber der Methode 1898 stets einen Mehrbefund, der zwischen 0,2 und 0,7% schwankt.

Im allgemeinen hat diese Methode die bei der Einführung daran geknüpften Erwartungen erfüllt, so daß größere Differenzen zwischen den Befunden verschiedener Analytiker zu den Ausnahmen gehören. Literatur: L. und G. Gadais (Bull. Soc. chim. (4) 13, 722).

In neuerer Zeit wird jedoch eine von Teschemacher und Smith vorgeschlagene Modifikation der Goldenberg-Methode 1907 von vielen Analytikern angewendet, obwohl diese Abänderung noch nicht die offizielle Bestätigung erhalten hat. Dieselben verfahren bei der Fällung der salzsauren Lösung mit Pottasche wie folgt:

100 ccm der salzsauren Lösung werden in einem Becherglas von 300 ccm zum Sieden erhitzt und sodann tropfenweise unter ständigem Kochen mit der vorgeschriebenen Menge der Pottasche-Lösung versetzt. Das Zusetzen der Pottasche-Lösung erfolgt zweckmäßig mit einem Tropftrichter. Nach beendetem Zusatz wird noch 20 Minuten gekocht und wie oben weiter verfahren.

Durch diese Abänderung wird erreicht, daß sich der kohlen saure Kalk nicht in kristallinischer, sondern in amorpher Form abscheidet. Hierdurch soll bezweckt werden, daß der Niederschlag völlig frei von

<sup>1)</sup> Für die Vakuumfiltration bedient man sich einer Scheibe aus Blei oder Porzellan und eines Filters, das einen etwas größeren Durchmesser als die Filterscheibe besitzt. Denselben Dienst leistet auch ein Filter aus Asbestpulver.

<sup>2)</sup> Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis 30 ccm des Filtrats, mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, zur Rötung ebensoviel  $\frac{1}{5}$ -Alkali verbrauchen wie die gleiche Menge des zum Auswaschen verwendeten Alkohols.

<sup>3)</sup> Für die Titration geeignetes Lackmuspapier liefern die Firmen E. Merck, Darmstadt, und Eugen Dieterich, Helfenberg.

weinsaurem Kalk ist. Es wird daher nach dieser abgeänderten Methode ein etwas höherer Befund an Totalsäure erhalten. Näheres bei F. Percia Bosco (Staz. Sperim. Agrar. Ital. 1914, 47, 802 und Chem. Zentralbl. 1915, I, 1093).

In den letzten Jahren sind noch mehrere neue Methoden zur Weinsäurebestimmung veröffentlicht, so von Moszczenski (Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 57; 1900): Ausziehen der Materialien mit Schwefelsäure und direktes Fällern mit essigsäurem Kalium — von Ulsch (Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 614; 1901): Einwirkung der Materialien auf platinirtes Eisenpulver und Messen des entstehenden Wasserstoffs — von H. Ley (Pharmaz. Ztg. 1904, 149): Fällung und Wägung der Weinsäure als Zinktartrat — von P. Carles (Les dérivés tartriques, Paris 1903, S. 105): Fällung eines salzsauren Auszuges des Rohmaterials mit Calciumacetat und Wägung der ausgeschiedenen Krystalle von Calciumtartrat — von Heczko (Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 73; 1911): Vervollkommnung der Methode von Moszczenski.

Diese Methoden haben jedoch keine praktische Bedeutung erlangt.

### 3. Andere Bestimmungen.

Verfälschungen der Weinsäurerohmaterialien, z. B. durch Alaun, wurden früher zuweilen beobachtet, als einzelne Warenposten nur nach Titration gekauft wurden; bei Ausführung der Warington- oder Goldenberg-Analyse können sie Täuschungen nicht mehr herbeiführen und kommen deshalb auch nicht vor.

Wenn die Restlaugen der Weinsäureindustrie, in denen sich zum Schaden des Betriebes Tonerde, Eisen und Phosphorsäure ansammeln, auf weinsaurem Kalk ausgefällt werden, so schlagen sich die genannten schädlichen Substanzen mit nieder. Die Verarbeitung dieses Restproduktes ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Es kann deshalb gelegentlich vorkommen, daß ein Rohmaterialposten durch ein solches Produkt verunreinigt ist. Die Beimengung, die sich meistens schon durch den eigentümlichen Geruch verraten wird, kann u. a. durch eine Bestimmung der Phosphorsäure, Tonerde und des Eisens erkannt werden. Eine Probe des Materials wird verascht, wobei weinsaurer Kalk, um Verstäuben zu verhüten, zweckmäßig mit etwas konzentrierter Zuckerlösung angefeuchtet wird. Die Asche wird mit Salzsäure ausgezogen, und in dem sauren Auszuge werden Phosphorsäure, Tonerde und Eisenoxyd bestimmt. Es genügt meistens, die Substanzen gemeinschaftlich mit Ammoniak zu fällen und zur Wägung zu bringen. Die gefundene Menge wird in Prozenten auf die in dem Material vorhandene Weinsäure berechnet. Der so ermittelte „Verunreinigungsquotient“ ist nach Beobachtungen von Rasch bei Weinsteinen im allgemeinen kleiner als 1, beträgt bei Hefen 1 bis 2 und steigt bei dem zuletzt genannten Material nur höchst selten bis auf 5 oder 6 an. Bei ungereinigten Fabrikationsprodukten beträgt der Quotient 10 bis 20.

Durch langsames oder ungenügendes Trocknen können, wie oben erwähnt, in der Weinhefe durch Spalt- und Schimmelpilze schleimige

Substanzen gebildet werden, die für die Fabrikation lästig sind. Es ist deshalb häufig von Wert, sich durch eine Gärprobe davon zu überzeugen, ob sich in einem Material eine ungewöhnliche Menge von Spaltpilzkeimen vorfindet: 40 g Hefe werden nach Rasch (Fabrik. d. Weins., S. 44) in einem Becherglase von etwa 400 ccm Inhalt mit Wasser angerührt, mit 50 ccm einer 10proz. Chlorcalciumlösung versetzt und nun in der Kälte mit Kalkmilch genau neutralisiert und das Becherglas unter Rühren mit Wasser angefüllt. Die Masse bleibt bei etwa 35° C 24 Stunden stehen. Bei gut und schnell getrockneten Hefen ist nach dieser Zeit noch keine deutlich sichtbare Gärung eingetreten. Es entweichen höchstens einige Kohlensäurebläschen.

Die Hilfsmaterialien der Industrie, wie Schwefelsäure, Kalk und Kreide für die Weinsäurefabrikation, Soda und Pottasche usw. für die Fabrikation weinsaurer Salze, müssen aus den angeführten Gründen möglichst frei von Tonerde, Eisen und Phosphorsäure sein. Ein geringer Magnesiumgehalt des Kalks ist für die Fällung des Calciumtartrats im Gegensatz zu der Citronensäurefabrikation unschädlich, weil weinsaure Magnesia nicht schwer löslich ist.

## II. Betriebskontrolle.

Die in den Laugen der Weinsäureindustrie sich ansammelnden Verunreinigungen, Phosphorsäure, Tonerde und Eisen, sind für die analytische Bestimmung der Weinsäure in den Zwischenprodukten von Bedeutung, weil sie, wie Lamper (Chem.-Ztg. 14, 903; 1890) gezeigt hat, dazu führen, daß ein Teil der Weinsäure bei der Analyse gewissermaßen verdeckt wird, wenn man in der bei Rohmaterialien üblichen Weise mit Lackmuspapier als Indikator titriert. Rasch (Fabrik. d. Weinsäure, S. 22 und 23) verwendet deshalb bei der Analyse der Zwischenprodukte Phenolphthalein als Indikator, wobei annähernd richtige Resultate gewonnen werden, wenn auch die Endreaktion meistens nicht scharf ausfällt.

Die Bestimmungen werden noch wesentlich genauer, wenn vorher das Eisen, die hauptsächlichste Verunreinigung, aus den Laugen entfernt wird. Folgende Methode hat sich hierfür als sehr geeignet erwiesen:

Es werden 50 ccm der Lauge in einen Becher abgemessen und mit einer eingestellten Lösung von Ferrocyankalium nach der Tüpfelmethode mit Kupfersulfat als Indikator titriert, bis eben eine schwache Bräunung eintritt. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Ferrocyankaliumlösung läßt ohne weiteres einen Schluß auf den Eisengehalt zu. Es werden dann abermals 50 ccm der Probe in einen 100-ccm-Meßkolben abgemessen, mit der gefundenen Anzahl Kubikzentimeter Ferrocyankaliumlösung versetzt, auf 100 aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat dient alsdann zur weiteren Untersuchung auf den Weinsäuregehalt. Die Bestimmung des Eisens in den Betriebslaugen ist ein wesentliches Hilfsmittel, die Reinheit dieser Laugen zu kontrollieren, da die übrigen Verunreinigungen in nahezu konstantem Verhältnis zum Eisengehalt stehen.

Die Weinsäurebestimmungen werden in folgender Weise ausgeführt:

**Weinsaurer Kalk:** 6 g Substanz werden mit 10 ccm Kaliumcarbonatlösung (500 g  $K_2CO_3$  im l) und etwa 150 ccm Wasser ungefähr 10 Minuten gekocht, zu 200 ccm im Meßkolben aufgefüllt, filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm eingedampft, mit 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Titration des wie oben behandelten Weinsteinniederschlags mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge liefert Prozente Weinsäure (Indikator: Phenolphthalein).

**Weinsäurelaugen:** 20 ccm der vom Eisen befreiten Lauge (s. o.) werden mit 40 ccm Kaliumcarbonatlösung obiger Konzentration kurze Zeit gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 10 ccm durch 3 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Gefundene Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Lauge, mit 30 multipliziert, ergeben Gramm Weinsäure im Liter (Indikator: Phenolphthalein).

**Alte Mutterlaugen:** 20 ccm der ebenfalls vom Eisen befreiten alten Lauge werden mit 60 ccm Kaliumcarbonatlösung gekocht, auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert. Vom Filtrat werden 20 ccm mit 5 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol gefällt. Gefundene Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -Lauge, multipliziert mit 15, ergeben Gramm Weinsäure im Liter.

**Abfallprodukte:** Heferückstände und Gips. 300 g werden in einer Porzellanschale mit 25 ccm Salzsäure und 500 ccm Wasser unter Rühren bis zum Sieden erhitzt, ein Teil der Flüssigkeit abfiltriert. Vom Filtrat werden 50 ccm mit KOH neutralisiert und mit 3 ccm Eisessig und 130 ccm Alkohol gefällt. 5 ccm zum Titrieren verbrauchter  $\frac{n}{10}$ -Lauge entsprechen annähernd 0,1% in den Rückständen vorhandener Weinsäure.

**Abwasser** (bei dem Ausfällen von weinsaurem Kalk entstehende Abfallauge): 200 ccm des Abwassers werden auf etwa 50 ccm eingedampft, einige Minuten mit 10 ccm Kaliumcarbonatlösung gekocht, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert. 60 ccm des Filtrats werden in einem Meßzylinder mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 versetzt und sodann mit Alkohol zu einem Gesamtvolumen von 180 ccm aufgefüllt. Man schüttelt um, filtriert sofort und gibt unverzüglich zu 150 ccm des Filtrats nacheinander 10 ccm Kaliumcarbonatlösung (500 g  $K_2CO_3$  im Liter), 5 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol, rührt kräftig um, läßt bis zum folgenden Tage stehen, filtriert und titriert den Weinsteinniederschlag. 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge entsprechen 1,50 g Weinsäure im Liter. Indikator: Phenolphthalein).

**Bestimmung der freien Schwefelsäure in Weinsäurelaugen:** 20 ccm der Lauge werden mit Alkohol zu 200 ccm aufgefüllt, über Nacht der Ruhe überlassen und filtriert. Aus 100 ccm des Filtrats wird nach dem Verjagen des Alkohols die Schwefelsäure durch Bariumchlorid ausgefällt und als Baryumsulfat gewogen. Zur angenäherten Bestimmung der Schwefelsäure genügt es, 10 ccm der alkoholischen Lösung mit  $\frac{n}{5}$ -Bariumchloridlösung zu titrieren, bis ein neuer Tropfen Bariumchloridlösung keine Fällung mehr ergibt.

Die Menge der schädlichen Verunreinigungen, Al, Fe,  $H_3PO_4$ , wird in den Zwischenprodukten in gleicher Weise wie bei den Rohmaterialien ermittelt.

Über die Einwirkung von Weinsäure auf schwefelsaures Blei bei Gegenwart von Ammonsalzen teilt C. Reichard (Chem.-Ztg. **27**, 294, 943: 1903) einige Beobachtungen mit, auf die hier hingewiesen sei, weil sie vielleicht für das Auftreten von Verlusten beim Eindampfen der Weinsäurelaugen von Bedeutung sind.

### III. Endprodukte.

Weinsäure. Nur Rechtsweinsäure wird technisch gewonnen. Sie wird als Beize in der Färberei und als Reserve in der Druckerei benutzt, findet Verwendung in der Medizin, der Photographie und dient außerdem im Backpulver, Brausepulver, in Fruchtkonserven, Limonaden, Bonbons usw. zu Genußzwecken. Die Säure soll farb- und geruchlos sein und aus gut ausgebildeten Krystallen bestehen. Geruch nach verbranntem Zucker und blätterige, flache Krystalle weisen darauf hin, daß die Säure aus überhitzten und verunreinigten Laugen gewonnen ist. Gemahlene Säure soll nicht zusammengeballt sein. Technische Säure enthält Spuren von Metallen (Blei, Eisen, Arsen, Kalk) und Schwefelsäure.

Da die technische Säure vielfach für Genußzwecke Anwendung findet, sind die Untersuchungen auf gesundheitschädliche Stoffe, insbesondere Arsen und Blei, sehr sorgfältig durchzuführen. Zur Bestimmung geringerer Mengen Blei dient folgende Methode:

Methode zur raschen Bestimmung:

10 g Weinsäure, in 15 ccm Wasser gelöst, werden mit Ammoniakwasser neutralisiert (es sind dazu etwa 25 ccm Ammoniakwasser von 9% Gehalt nötig) und so lange gekocht, bis alles überschüssige Ammoniak verschwunden ist. Man bringt alsdann die Flüssigkeit in ein Neßlerglas, setzt Schwefelwasserstoffwasser zu und vergleicht die entstandene Färbung mit der einer Lösung von etwas Ammonacetat in Wasser unter Hinzufügen einer Bleilösung von bekanntem Gehalt und Schwefelwasserstoffwasser unter gleichen Bedingungen. Die Bleilösung stellt man sich her durch Auflösen von 0,1831 g Bleizucker zu 1 l: das sind 0,0001 g Blei in 1 ccm. Jedes Kubikzentimeter der Bleilösung entspricht also 0,001% Blei. Diese Methode ist ungenau, da das Kupfer gleichfalls als Blei bestimmt wird.

Bei den in den letzten Jahren in vielen Ländern im Interesse der Volksgesundheit erlassenen scharfen gesetzlichen Bestimmungen für alle zu Genußzwecken verwendeten Chemikalien ist es üblich geworden, die für Genußmittel bestimmte Weinsäure mit garantierten Höchstwerten (tests) für die gefährlichsten Verunreinigungen: Arsen und Blei zu handeln. Diese Grenzwerte, sowie die zur Bestimmung vorgeschriebenen genauen Methoden sind in dem folgenden Abschnitt IV zusammen gestellt.

Außerdem wird ein garantierter Höchstgehalt an Asche (Gips) verlangt, der zwischen 0,05 bis 0,1% schwankt. Zur Bestimmung des Aschegehalts werden 10 g Weinsäure in einem kleinen Porzellanschälchen verbrannt und der Rückstand unter Zusatz von einigen Tropfen einer konzentrierten Ammonitratlösung nochmals gegläht.

Für chemisch reine Säuren gelten folgende Proben:

Mengen von je 3 g der Säure werden in Reagenzgläsern gelöst und den folgenden Proben unterworfen: Die Lösung der reinen Säure darf weder mit Bariumchlorid noch nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silber getrübt werden. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung soll weder mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser noch mit oxalsaurem Ammon eine Färbung oder Fällung geben. Die Säure soll bei der Titration die berechnete Menge Normalalkali zur Sättigung erfordern und beim Glühen ohne Rückstand verbrennen. (Vgl. die in der Pharm. Germ. V, S. 30 vorgeschriebenen Proben.)

Weinstein kommt als Cremor tartari zusammenkrystallisiert mit wechselnden Mengen von weinsaurem Kalk in den Handel oder als fein pulveriger reiner Weinstein, der entweder krystallinisch gefällt oder fein gemahlen ist. Er wird in der Färberei zu Beizen, in der Seidenbleicherei zum Souplieren, ferner zu Metallbeizen, zu Genußzwecken (Backpulver) und in der Medizin verwandt. Der Weinsäure- und Kalkgehalt wird durch Titration oder Analyse bestimmt. Im übrigen findet die Probe auf Reinheit wie bei der Weinsäure statt. (Vgl. Pharm. Germ. V, S. 508.)

Um im Weinstein, Backpulver usw. schnell eine Weinsäurebestimmung auszuführen, empfehlen Richardson und Gregory (Journ. Soc. Chem. Indust. **22**, 405) und Brooks (Journ. Amer. Chem. Soc. **1904**, 813) die Anwendung der polarimetrischen Methode.

Seignettesalz, weinsaures Kaliumnatrium, findet in der Medizin, zum Versilbern von Glas und in der Galvanoplastik Verwendung. Die Lösung des Salzes soll vollkommen klar sein, ebenso das Aussehen der Krystalle, abgesehen von ihrer durch Reiben weiß gefärbten Oberfläche. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt wie beim Weinstein (Pharm. Germ. V, S. 509).

Brechweinstein, weinsaures Antimonylkalium, findet als Befestigungsmittel für Tanninbeizen in der Färberei und in beschränktem Maße auch zu medizinischen Zwecken Verwendung. Zur Untersuchung wird das in 300 Teilen warmem Wasser aufgelöste Salz mit Schwefelwasserstoff gefällt, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. In der von Schwefelantimon abfiltrierten Flüssigkeit wird die Weinsäure in bekannter Weise analytisch bestimmt. Der Antimongehalt wird nach der Mohrschen Methode durch Titration mit Jodlösung kontrolliert (vgl. Bd. II, S. 454 und Pharm. Germ. V, S. 510).

Neutrales Kaliumtartrat, Boraxweinstein, Eisenweinstein finden gelegentliche Verwendung in der Medizin.

#### IV. Anhang.

##### Die Bestimmung der in organischen Säuren bei der Verwendung für Genußzwecke zulässigen Mengen von Arsen und Blei.

Bereits seit längerer Zeit haben sich die in den Arzneibüchern gegebenen Vorschriften für die Prüfung auf Schwermetalle, insbesondere auf Arsen und Blei, als unzulänglich erwiesen. In nachahmender Weise hat die fünfte Ausgabe des Englischen Arzneibuches (The British

Pharmacopeia 1914) eingehende Vorschriften sowohl über die zulässigen Grenzwerte der Verunreinigung an Arsen und Blei in zahlreichen Präparaten als auch über die zur Bestimmung anzuwendenden Prüfungsmethoden veröffentlicht. Bei der Wichtigkeit, die diese Bestimmungsmethoden für den Welthandel haben, sind im folgenden die Vorschriften für organische Säuren nach dem Referat von Stadlmayr (Zeitschr. f. analyt. Chemie 58, 568; 1919) herausgezogen.

### 1. Prüfung auf Arsen.

Die zulässige Arsenmenge wird ausgedrückt in Teilen  $\text{As}_2\text{O}_3$  auf 1 Million Teile der zu untersuchenden Substanz.

Apparat. Der bei der Bestimmung benutzte Apparat besteht aus einer weithalsigen Flasche von ungefähr 120 ccm Inhalt. Dieselbe ist durch einen Gummistopfen verschlossen, der eine beiderseits offene 200 mm lange und 5 mm breite Glasröhre trägt. Das obere Ende ist etwas erweitert, während das untere Ende bis zu ungefähr 1 mm Durchmesser ausgezogen ist. In dem unteren verengten Teil der Röhre befindet sich seitlich ein Loch von etwa 2 mm Durchmesser.

Das erforderliche Bleipapier wird hergestellt durch Tränken von Filtrierpapierstreifen von  $100 \times 40$  mm mit Bleiazetatlösung (1 g in 10 ccm) und Trocknen derselben.

Gebraucht wird ferner Quecksilberchloridpapier, welches aus Scheiben von weißem weichem Filtrierpapier besteht, die mit einer gesättigten wässrigen Quecksilberchloridlösung getränkt und dann getrocknet worden sind. Quecksilberchloridpapier ist in gut verschlossener Flasche im Dunkeln aufzubewahren.

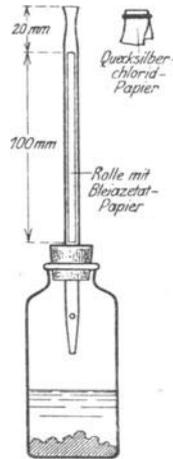


Fig. 1.  
Arsenprüfer.

#### Die erforderlichen Reagenzien.

Salzsäure (Dichte 1,160 bei  $15,5^\circ$ ) darf nicht mehr als 0,1 Teil Arsenik pro Million enthalten; sie muß eisenfrei sein. Die Kontrollprüfung wird in folgender Weise ausgeführt: 50 ccm Salzsäure werden nach Zusatz von 0,2 ccm Bromlösung auf dem Wasserbade bis auf 16 ccm verdampft. Nach Zusatz von 50 ccm heißem Wasser und 5 Tropfen Zinnchlorürlösung wird mit dieser Lösung die später beschriebene allgemeine Prüfung ausgeführt. Eine auf dem Quecksilberpapier entstehende Färbung darf nicht dunkler sein als diejenige, welche entsteht, wenn die Prüfung mit einer Mischung von 10 ccm derselben Salzsäure, 5 Tropfen Zinnchlorürlösung, 0,4 ccm Arsenlösung und 50 ccm heißem Wasser ausgeführt wird.

Arsenlösung. 1 ccm Liquor Arsenici hydrochloricus ist mit Wasser auf 1000 ccm zu verdünnen. Diese Lösung muß stets frisch bereitet werden. 1 ccm enthält 0,00001 g Arsenik.

Liquor Arsenici hydrochloricus. 10 g gepulverte arsenige Säure werden unter Zusatz von 12 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,160) in

500 ccm warmem Wasser gelöst; nach dem Erkalten wird auf 1000 ccm verdünnt.

**Bromlösung.** 30 g Brom und 30 g Kaliumbromid werden in Wasser gelöst. Die Lösung ist auf 100 ccm zu verdünnen. Die Bromlösung darf nicht mehr als 1 Teil Arsenik pro Million enthalten. Die Prüfung hierauf wird in folgender Weise ausgeführt: 10 ccm der Bromlösung werden im Wasserbad fast bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 50 ccm heißem Wasser, 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,160) und der genügenden Menge Zinnchlorürlösung versetzt, um das noch vorhandene Brom zu reduzieren. Mit dieser Lösung wird die später beschriebene allgemeine Prüfung ausgeführt.

**Bromsalzsäure.** 1 ccm Bromlösung wird bis zu 100 ccm mit Salzsäure (spez. Gew. 1,160) gemischt.

**Zinnchlorürlösung** wird hergestellt, indem eine Lösung von folgender Zusammensetzung: 20 g granuliertes Zinn, 60 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,160) sowie genügend Wasser, um 100 ccm Lösung zu erhalten, mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spez. Gew. 1,160) versetzt und bis auf die ursprüngliche Menge eingedampft wird. Die Zinnchlorürlösung darf nach folgender Kontrollprüfung nicht mehr als 1 Teil Arsenik pro Million enthalten. Aus einem Gemisch von 10 ccm Zinnchlorürlösung, 6 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,160) werden 16 ccm abdestilliert. Dem Destillat werden 50 ccm heißes Wasser und einige Tropfen Zinnchlorürlösung hinzugefügt. Mit dieser Lösung wird die später beschriebene allgemeine Prüfung ausgeführt.

**Mit Zinnchlorür versetzte Salzsäure.** 1 ccm Zinnchlorürlösung wird mit der erforderlichen Menge Salzsäure versetzt, um 100 ccm der Mischung zu erhalten.

**Zink** granuliert und eisenfrei. Dasselbe darf bei der folgenden Kontrollprüfung keine sichtbare Färbung verursachen. Man verfährt mit 10 g Zink und einer Mischung von 10 ccm mit Zinnchlorür versetzter Salzsäure und 50 ccm heißem Wasser, wie bei der im folgenden beschriebenen allgemeinen Prüfung angegeben ist. Man lasse die Entwicklung eine Stunde lang gehen.

#### Allgemeine Methode.

Ein Streifen Bleipapier wird zusammengerollt und derart in die Glasröhre eingefügt, daß das obere Ende der Rolle nicht weniger als 2 cm vom oberen Ende der Röhre entfernt ist. Hierauf wird eine Scheibe Quecksilberchloridpapier auf der Öffnung der Glasröhre angebracht und mit einem Gummiring befestigt. Nunmehr wird die zu prüfende Lösung in die Flasche gegeben und nach Zusatz von 10 g Zink der Gummistopfen mit der Glasröhre aufgesetzt. Die Glasröhre wird sofort in eine solche Lage gebracht, daß das untere Ende frei über der Oberfläche der Flüssigkeit und die Öffnung, welche in dem verengten Teil der Glasröhre angebracht ist, sich unterhalb der unteren Fläche des Stopfens befindet. Die Einwirkung auf das Quecksilberchloridpapier soll 30 bis 40 Minuten dauern, wobei das Papier vor direktem Sonnenlicht geschützt werden muß. Die gelbe Färbung,

welche bei Anwesenheit von Arsen entsteht, wird bei Tageslicht verglichen mit der Färbung, welche auf die gleiche Weise bei Anwendung einer bekannten Menge Arsen hervorgerufen wird. Die zum Vergleich bestimmten Färbungen müssen stets frisch hergestellt werden, da sie beim Aufbewahren verblasen. Die Reaktion kann beschleunigt werden, indem man den Apparat auf eine heiße Platte stellt, man hat jedoch darauf zu achten, daß das Quecksilberchloridpapier während der Dauer der Prüfung vollkommen trocken bleibt. Zur Erzeugung der Vergleichsfärbung versetzt man 50 ccm heißes Wasser mit 10 ccm zinnchlorürhaltiger Salzsäure und 1 ccm Arsenlösung (1 ccm = 0,00001 g Arsenik) und behandelt diese Mischung in der vorstehend beschriebenen Weise.

Das Englische Arzneibuch schreibt für 91 Präparate diese Prüfung auf Arsen vor und gibt bei jedem an, wieviel Teile Arsenik in 1 Million Teilen derselben zulässig sind. Die Überführung des zu untersuchenden Präparates bzw. des in demselben enthaltenen Arsens in Lösung erfolgt in einer für jeden einzelnen Fall besonders geeigneten Weise. Für die organischen Säuren gelten die folgenden Vorschriften:

Acidum aceticum. Die Lösung von 5 g mit 50 ccm heißem Wasser wird mit 10 ccm zinnchlorürhaltiger Salzsäure versetzt. Zulässige Arsenikmenge 2 Teile pro Million.

Wie Acidum aceticum werden behandelt:

7 g Acidum citricum . . . . .	zulässige Arsenikmenge	1,4	Teile pro Million
2 g Acidum lacticum . . . . .	„	5,0	„ „ „
7 g Acidum tartaricum . . . . .	„	1,4	„ „ „

Kalium bitartaricum. 5 g werden in 50 ccm heißem Wasser und 13 ccm Bromsalzsäure gelöst und der Überschuß von Brom durch einige Tropfen Zinnchlorürlösung entfernt. Zulässige Arsenikmenge 2 Teile pro Million.

Kalium tartaricum, Kalium - Natrium tartaricum. 5 g werden in 50 ccm heißem Wasser und 14 ccm zinnchlorürhaltiger Salzsäure gelöst. Zulässige Arsenikmenge 2 Teile pro Million.

## 2. Prüfung auf Blei.

Bei der Prüfung auf Blei werden verwendet dünne Neßler-Zylinder von etwa 150 mm Länge und von solcher Weite, daß die Marke, welche das Volumen von 50 ccm anzeigt, sich 100 mm von dem Boden des Zylinders befindet. Alle bei der Ausführung der Bestimmung verwendeten Gläser müssen bleifrei sein.

### Lösung und Reagenzien.

Starke Lösung von Blei. Die Lösung von 0,16 g Bleinitrat in Wasser wird nach Zusatz von 50 ccm Salpetersäure mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Diese Lösung enthält in 1 ccm 0,001 g Blei.

Verdünnte Bleilösung. 1 ccm der starken Bleilösung (mit einer Bürette gemessen) wird mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Diese Lösung enthält 0,00001 g Blei in 1 ccm.

Lösung von Kaliumcyanid. Die Lösung von 100 g Kaliumcyanid in Wasser wird nach Zusatz von 2 ccm Wasserstoffsperoxyd-lösung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Diese Lösung darf mit der verdünnten Bleilösung keine Färbung geben.

Lösung von Natriumsulfid. Die Lösung von 10 g Natriumsulfid in Wasser wird auf 100 ccm verdünnt.

#### Allgemeine Prüfungsmethode.

Es werden zwei Lösungen der zu prüfenden Substanz in heißem Wasser hergestellt:

1. Die Grundlösung, welche 12 g der Substanz enthält, und
2. die Hilfslösung, 2 g der Substanz enthaltend.

Jede Lösung wird, falls erforderlich, filtriert, mit Ammoniaklösung alkalisch gemacht und mit 1 ccm Kaliumcyanidlösung versetzt. Wenn die Färbungen der Lösungen stark voneinander abweichen, kann der Unterschied durch vorsichtigen Zusatz einer stark verdünnten Lösung von gebranntem Zucker ausgeglichen werden. Hierauf bestimmt man die Menge verdünnter Bleilösung, welche der Hilfslösung zugesetzt werden muß, damit beide Lösungen nach dem Verdünnen auf 50 ccm bei einem Zusatz von 2 Tropfen Natriumsulfidlösung die gleiche Färbung zeigen. Unter diesen Bedingungen entspricht jeder Kubikzentimeter der verdünnten Bleilösung 1 Teil Blei in 1 Million Teilen der untersuchten Substanz. Die Färbungen müssen bei einem Licht betrachtet werden, welches von einem horizontal liegenden weißen Blatt Papier durch die Neßler-Gläser zurückgeworfen wird; die Neßler-Gläser müssen in einem dem Beobachter zugeneigten Winkel gehalten werden. In einigen Fällen werden 7 oder nur 4 g zu der Grundlösung gebraucht. In diesen Fällen entspricht jeder Kubikzentimeter der erforderlichen verdünnten Bleilösung 2 bzw. 5 Teilen Blei pro Million.

Das Englische Arzneibuch schreibt für 55 Präparate diese Prüfung auf Blei vor und gibt bei jedem an, wieviel Teile Blei pro Million zulässig sind. Die folgende Aufstellung enthält nähere Angaben für die Prüfung der organischen Säuren und die zulässige Bleimenge in Teilen pro Million.

Präparat	Anzuwendende Menge Substanz für die		Anzuwendende Menge verdünnter Bleilösung in ccm	Zulässige Bleimenge pro Million Teile
	Grundlösung in g	Hilfslösung in g		
Acidum citricum . . . . .	7	2	10	20
„ lacticum . . . . .	7	2	5	10
„ tartaricum . . . . .	7	2	10	20
Kalium bitartaricum . . . . .	7 <sup>1)</sup>	2 <sup>1)</sup>	10	20

<sup>1)</sup> Die Lösung wird durch Zusatz von Ammoniaklösung hergestellt.

# Die Citronensäurefabrikation.

Von

Dr.-Ing. Wilhelm Klapproth, Nieder-Ingelheim.

## I. Rohmaterial.

Die Citronensäure wird aus dem Saft der Früchte von einigen Citrusarten gewonnen. Außer dem Fruchtsaft der echten Citrone (*Citrus medica*) findet in geringerem Maße auch der Saft der Bergamotte (*Citrus Bergamia*) und von einigen anderen, namentlich indischen Citrusarten (*Citrus Limonum*) Verwendung. Kleine Mengen von Citronensäure wurden vor einigen Jahren versuchsweise auch durch Gärung von Zucker mit einem von Wehmer entdeckten Schimmelpilz dargestellt (Wehmer, Beiträge zur Kenntnis einheimischer Pilze I, Hahnsche Buchh. Hannover 1893). Der Citronensaft wird im allgemeinen am Produktionsort durch Pressen der Früchte gewonnen und dann zur Abscheidung der Eiweißsubstanzen einer kurzen Gärung überlassen. Der so geklärte Saft, der im Liter etwa 45 bis 75 g Citronensäure enthält, kommt entweder ohne weiteres in den Handel oder wird am Gewinnungsorte durch Kochen in offenen kupfernen Kesseln eingedampft. Der Preis für den Citronensaft wird für 1 Pipe auf Basis von 64 Unzen Citronensäure in der Imperialgallone angegeben. Da 1 Pipe 108 Imperialgallonen (zu 4,536 l) oder 490 l enthält, und da ferner 1 Unze = 28,35 g ist, so enthält die Pipe Saft obiger Konzentration 196 kg Citronensäure. Auf diese Menge bezieht sich also die handelsübliche Preisangabe. Der konzentrierte Bergamottesaft wird meistens auf Basis von 48 Unzen Citronensäure in der Imperialgallone gehandelt. An Stelle der Angaben in englischem Maß und Gewicht empfiehlt es sich, den Gehalt des Saftes in Grammen Citronensäure im Liter anzugeben. Wie aus den obigen Zahlen hervorgeht, entspricht der Saft mit 64 und 48 Unzen in der Imperialgallone einer Konzentration von 400 und 300 g Citronensäure im Liter.

Früher diente dieser Saft fast ausschließlich als Rohmaterial zur Darstellung der Citronensäure. Neuerdings dagegen wird fast der ganze Saft schon am Produktionsorte in citronensauren Kalk umgewandelt. Der citronensaure Kalk bildet daher jetzt den Haupt-handelsartikel, über den regelmäßige Preisnotierungen in den Handelsberichten veröffentlicht werden, und dient in erster Linie zur Herstellung der Citronensäure.

Alle Angaben beziehen sich auf die dreibasische mit einem Molekül Wasser krystallisierte Säure, also auf  $C_6H_8O_7 + H_2O$ ; das Molekulargewicht der krystallisierten Säure ist mithin = 210.

Über die Zusammensetzung und die vollständige Analyse des nicht eingedampften Zitronensaftes sind nähere Angaben von K. Farnsteiner (Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel 1903, 1) gemacht worden.

Der dunkelbraune eingedampfte Zitronensaft wurde früher nach dem spez. Gewicht oder auf Grund einer einfachen Titration gekauft. Verfälschungen durch Zusatz von Salzen (eingedampftes Seewasser) und Säuren (z. B. Schwefelsäure) waren daher häufig. Die jetzt handelsübliche Bestimmung der Citronensäure im Saft ist von Warington (Journ. Chem. Soc. 1875, 925) zuerst näher beschrieben. Sie gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des citronensauren Kalks. Es muß bei Ausführung der Bestimmung beachtet werden, daß der citronensaure Kalk nur in heißem Wasser schwer löslich ist, während er aus kalten Lösungen nicht ausfällt und auch von kaltem Wasser verhältnismäßig leicht wieder aufgelöst wird.

Die letzte Fassung der Methode zur Analyse der Kalkcitrate und Citronensäfte rührt von L. und J. Gadais her (Bull. de la Soc. chim. 4, 287). Die Analyse des Kalkcitrates wird in folgender Weise ausgeführt:

20 g Kalkcitrat werden in einem 500-ccm-Kolben einige Zeit mit 30 ccm Wasser und 25 ccm Salzsäure von 22° Bé gekocht; nach dem Erkalten wird die Masse in einen Meßkolben von 250 ccm gespült, alsdann bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und filtriert. 25 ccm des Filtrats werden in einer Porzellanschale mit eisen- und carbonatfreier n-Natron- oder -Kalilauge neutralisiert in Gegenwart von Phenolphthalein bis zum Eintritt einer schwachen Rosafärbung, die durch einige Tropfen Normalsalzsäure wieder entfernt wird. Es wird alsdann etwa 1 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung hinzugesetzt, das Ganze bei gelindem Feuer auf ca. 25 ccm eingedampft. Die sich ausscheidenden Krystalle von citronensaurem Kalk werden möglichst heiß abfiltriert, 7 bis 8 mal mit möglichst wenig siedendem Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser chloridfrei ist, und bei 105° getrocknet. Das Trocknen des citronensauren Kalks kann auch unterbleiben; es ist jedoch vorteilhaft, da es das spätere Veraschen erleichtert. Die Porzellanschale, in welcher sich der Niederschlag gebildet hatte, wird mit etwa 4 Tropfen Normalsalzsäure behandelt, um den anhaftenden citronensauren Kalk zu lösen. Diese Lösung wird alsdann in den das Filtrat und die Waschwässer enthaltenden Kolben gespült, das Ganze durch einige Tropfen  $\frac{n}{10}$ -Ammoniaklauge wieder neutralisiert und die Flüssigkeit auf 15 ccm eingengt. Der neue Niederschlag wird gleichfalls in der Siedehitze abfiltriert, 4 bis 5 mal mit möglichst wenig siedendem Wasser nachgewaschen und gleichfalls bei 105° getrocknet. Das Filtrat samt Waschwässern kann nun nochmals, wenn nötig, auf 15 ccm eingengt und wie oben weiterbehandelt werden. Es empfiehlt sich, das letzte eingengte Filtrat mit dem gleichen Volumen Alkohol von 95% zu versetzen. Zeigt sich noch ein Niederschlag, so wird er ge-

sammelt und getrocknet wie die übrigen. Die getrockneten Niederschläge werden in einer Platinschale verascht, und zwar Filter und Niederschläge gesondert. Alsdann wird der Inhalt der Platinschale in eine Porzellanschale übergeführt, das Calciumcarbonat in 30 ccm Normalsalzsäure gelöst, die Kohlensäure durch Erhitzen vertrieben und die überschüssige Säure durch n-Kali- oder -Natronlauge zurückeritriert. Die zur Neutralisation verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Normalsalzsäure gibt, mit 0,07 multipliziert, die in der Probe enthaltene Citronensäure an.

Wenn die Kalkcitrate viel Sulfate enthalten, so empfiehlt es sich, bei möglichst niedriger Temperatur zu veraschen, am besten mit einem Spiritusbrenner. Vor dem Auflösen in Salzsäure wird alsdann der Veraschungsrückstand mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd behandelt.

Zur Analyse des Citronensaftes werden 120 ccm Saft mit Wasser im Meßkolben auf 1000 ccm verdünnt, 25 ccm dieser Flüssigkeit werden in einer Porzellanschale mit n-Kalium- oder -Natronlauge neutralisiert, mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung versetzt und im übrigen wie oben weiterbehandelt. Es ist darauf zu achten, daß Calciumchlorid im Überschuß vorhanden ist.

Die Methode ist zwar nicht frei von Fehlern, auf die zuletzt v. Spindler (Chem.-Ztg. 27, 1263; 1903) wieder hingewiesen hat; sie ist aber bisher durch eine bessere nicht ersetzt worden. Unrichtige Resultate erhält man, wenn in dem citronensauren Kalk oder dem Citronensaft infolge einer Verfälschung andere Säuren vorhanden sind, die schwer lösliche Calciumsalze bilden. Die Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure wird dadurch erkannt, daß schon in der kalten neutralisierten Lösung durch Chlorcalcium ein Niederschlag gebildet wird. Ulpiani und Parozzani haben eine Analysenmethode veröffentlicht, die nach Angabe der Verfasser auch bei Gegenwart fremder organischer Säuren einwandfreie Werte geben soll (Atti della R. Accad. dei Lincei Roma (5), 15, II, 517; 1906). Die Methode beruht darauf, daß eine Citronensäurelösung in Gegenwart genügender Mengen von Chlorcalcium durch Natronlauge in der Kälte gefällt wird, wenn die ganze Säure gesättigt wird, und in der Wärme, wenn  $\frac{1}{3}$  gesättigt ist. Offiziellen Eingang hat sich diese Methode bislang nicht verschafft. Die Gegenwart von Schwefelsäure, die durch Reduktion des gefällten Gipses beim Veraschen Irrtümer hervorrufen kann, wird in dem mit Salzsäure versetzten Saft durch Bariumchlorid erkannt. Sind nur geringe Mengen von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzes vorhanden, so genügt die oben angegebene Methode; sind dagegen mehr als Spuren vorhanden, so empfiehlt es sich, die Citronensäurebestimmung nach der von Creuse angegebenen Methode auszuführen (Chem. News 1872, 50):

20 ccm des nicht eingedampften oder 3 ccm des konzentrierten Citronensaftes werden genau mit reiner (etwa  $\frac{1}{5}$ -) Kalilauge neutralisiert und sodann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 20 bis 30 ccm Alkohol von 63% aufgenommen. Man filtriert die Kaliumcitratlösung von den ungelösten Salzen (Kaliumsulfat usw.) ab und wäscht den Rückstand mit wenig 63proz. Alkohol

aus. Zu der Lösung, die nötigenfalls nochmals mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure oder verdünnten Ammoniaks neutralisiert wird, gibt man in geringem Überschuß eine neutrale alkoholische Lösung von Bariumacetat hinzu und versetzt noch mit dem doppelten Volumen von 95 proz. Alkohol, rührt tüchtig um und läßt bis zum folgenden Tage stehen. Hierauf wird der Bariumcitratniederschlag  $(C_6H_5O_7)_2Ba_3$  abfiltriert und mit 63 proz. Alkohol ausgewaschen. In dem mit Filter veraschten Niederschlage wird das Barium entweder durch Wägung als Bariumsulfat oder durch Lösen in  $\frac{1}{5}$ -Salzsäure und Titrieren mit Alkalilauge bestimmt.

Weitere Literatur: Romeo und Di Palma (Rendic. Soc. Chim. Roma **3**, 21) beschreiben eine neue Analysenmethode für Citronensaft und Calciumcitrat. Dieselbe beruht auf der Unlöslichkeit des Bariumcitrats in 63 proz. Alkohol. Oliveri (Gaz. Chim. Ital. **32**, II, 138) hat gefunden, daß die ältere Methode der Veraschung richtigere Werte liefert als die neuere Fällungsmethode.

## II. Betriebskontrolle.

Wenn auch Phosphorsäure, Tonerde und Eisen aus den Citronensäurelaugen leichter als aus Weinsäurelaugen entfernt werden können, so müssen die Hilfsmaterialien doch zur Vermeidung von Citronensäureverlusten frei von diesen Substanzen sein. Kreide und Kalk sollen überdies möglichst frei von Magnesia sein, weil die Laugen sonst durch Magnesiumsulfat verunreinigt werden.

Die Citronensäurebestimmung in Laugen und Abwassern wird nach Analogie der Saftanalyse vorgenommen. Freie Schwefelsäure bestimmt man wie in Weinsäurelaugen.

## III. Endprodukt.

Die Citronensäure findet in der Färberei und Druckerei als Beize und Reservage Verwendung, sodann aber namentlich für Genußzwecke zur Herstellung von Brausepulvern, Limonaden, Fruchtesenzen, Marmeladen, Bonbons usw. Ihres angenehmen sauren Geschmacks wegen ist sie für letzteren Zweck besonders geeignet und findet deshalb auch in der Küche vielfach Verwendung. Auch in der Medizin, als Mittel gegen Skorbut, Gicht usw., wird die Citronensäure wie der Citronensaft verwandt.

Da in der Festigkeit, mit der von der krystallisierten Citronensäure das Molekül Krystallwasser zurückgehalten wird, Verschiedenheiten vorkommen, ist eine Titration zwar von Wert, aber nicht ausschlaggebend für die Reinheitsbestimmung der Säure.

Zur Erkennung und Bestimmung etwa vorhandener Oxalsäure dient die Unlöslichkeit des Calciumoxalats in kalten Lösungen, aus denen Calciumcitrat nicht ausfällt.

Die Unterscheidung und Trennung von der Weinsäure wird mit Hilfe des schwer löslichen Kaliumbitartrats nach den Weinsäurebestimmungsmethoden vorgenommen.

Um geringe Mengen von Weinsäure neben Citronensäure zu erkennen, benutzt v. Spindler (Chem.-Ztg. 28, 15, 148; 1904) eine Farbenreaktion, die beim Fällen von weinsäurehaltigen Citronensäurelösungen durch eine heiße, mit Kaliumbichromat versetzte Lösung von Quecksilberoxydsulfat auftritt (Reaktion von Denigès).

Besondere Beachtung verdient, da die Säure vorwiegend für Genußzwecke verwandt wird, ein etwaiger Bleigehalt der Säure (vgl. Warrington, Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 97, 222; Chem.-Ztg. 17, 107; 1893). — Die Prüfung auf Arsen, Blei und Asche sowie die übrigen Reinheitsprüfungen erfolgen in der gleichen Weise wie bei der Weinsäure. Im Abschnitt IV des Artikels Weinsäure sind die handelsüblichen Grenzwerte an diesen Verunreinigungen auch für die Citronensäure angegeben (vgl. Pharm. Germ. V, S. 17).

# Die Milchsäure-Industrie.

Von

Dr.-Ing. W. Klapproth, Nieder-Ingelheim.

## I. Rohmaterialien.

Die Herstellung der Äthyliden- oder Gärungsmilchsäure im Großbetrieb beruht auf der Verarbeitung von stärke- und zuckerhaltigen Rohmaterialien. Alle von der Spiritusindustrie verwendeten Ausgangsmaterialien können auch auf Milchsäure vergoren werden. Um jedoch eine reine, für alle Zwecke verwendbare Milchsäure zu erzielen, müssen an die Reinheit des Rohmaterials größere Anforderungen gestellt werden als bei der Spiritusfabrikation. In Deutschland und den übrigen europäischen Ländern, in denen die Herstellung von Milchsäure betrieben wird, wird fast ausschließlich Kartoffelmehl, in Amerika Maismehl verarbeitet, daneben in geringeren Mengen auch Rohrzucker. Saure Molken und Sauerkrautbrühen haben lediglich in den Anfängen der Milchsäureindustrie als Ausgangsmaterial gedient.

Die Untersuchung der stärkehaltigen Rohmaterialien sowie der zur Malzbereitung dienenden Gerste schließt sich völlig den im Kapitel über Spiritus im Band IV dieses Werkes gegebenen Vorschriften an. Das Rohmaterial soll frei sein von löslichen Salzen und anderen störenden Beimengungen; der Geruch muß rein sein, nicht dumpf und stickig; die mikroskopische Prüfung soll die Abwesenheit von Schimmelpilzen und Buttersäurebakterien ergeben. Der Wassergehalt des Kartoffelmehls darf keinesfalls die handelsübliche Grenze von 20% überschreiten, da andernfalls die Ware beim Lagern leicht in Gärung übergeht und hierdurch für die Weiterverarbeitung ungeeignet wird. Feuchtere Ware ist daher entweder zu trocknen oder sofort zu verarbeiten.

Die bei der Gärung zur Neutralisation der gebildeten Milchsäure verwendete Schlämmkreide soll möglichst frei sein von Eisen und Chloriden und beim Ansetzen mit einer 1 proz. Milchsäurelösung sich leicht und mit möglichst geringem Rückstand lösen.

Das Betriebswasser soll möglichst frei sein von Eisen, Magnesium, Kalium, Natrium und Chlorid, während ein Gehalt von Calciumcarbonat und Gips ohne Bedenken ist.

## II. Betriebskontrolle.

Der erste Teil der Fabrikation bis zur Herstellung der süßen Maische schließt sich völlig den gleichen Operationen bei der Darstellung des Spiritus an. Für die Untersuchung des zur Verflüssigung und Verzuckerung des stärkehaltigen Rohmaterials verwendeten Malzes sowie der Maischeselbst gelten die gleichen Vorschriften (vgl. Bd. IV, Artikel Spiritus).

Für die Milchsäuregärung wird die etwa 20% vergärbaren Zucker enthaltende süße Maische nach Zusatz der erforderlichen Menge Schlämmkreide mit Wasser soweit verdünnt, daß 1 l der fertigen Maische etwa 100 g Maltose enthalten.

Als Arbeitsbacillus wird fast ausschließlich der *Bacillus Delbrücki* verwendet, der in einer neben der eigentlichen Fabrikation geführten Reinzucht stets in tadelloser Beschaffenheit zur Impfung der eigentlichen Gärbottiche zur Verfügung gehalten wird.

Die Kontrolle der Gärung zerfällt in eine sorgfältige Beobachtung des äußeren Gärungsvorgangs und in eine fortlaufende chemische und mikroskopische Untersuchung des Gärgutes. Eine gut geführte Gärung läßt sich äußerlich durch eine kräftige Kohlensäureentwicklung beim Aufführen der Bottiche und einen reinen, nicht ranzigen Geruch

erkennen. Eine peinliche Kontrolle der Temperatur, die nur wenig um 50° C schwanken darf, verhindert die Gefahr einer Buttersäureinfektion. Durch eine tägliche Bestimmung des Zuckergehalts in der vorher genau neutralisierten Gärprobe mit Fehlingscher Lösung wird der Verlauf der Gärung chemisch verfolgt. Die tägliche mikroskopische Prüfung aller Gärlaugen ist ein unentbehrliches Hilfsmittel, die Reinheit der Gärung zu beurteilen und aufrechtzuerhalten. Der Kultur-Milchsäurebacillus — meistens *Bacillus Delbrücki* — stellt sich als ein dünnes, gerades Stäbchen dar, das einzeln oder zu längeren geraden oder geknickten Fäden vereinigt auftritt. Die Stäbchen haben keine Eigenbewegung — eine Wärmeströmung im mikroskopischen Bild darf nicht mit einer solchen verwechselt werden — und sind ohne Geißeln. Der gefürchtetste Feind der Milchsäuregärung, der Buttersäurebildner, wohl stets *Clostridium butyricum* (*Bacillus butyricus*), bildet in seinen Jugendformen kürzere und längere Stäbchen, die im allgemeinen dicker sind als beim *Bacillus Delbrücki*. Eine sonst naheliegende Verwechslung wird dadurch erschwert, daß der *Bacillus butyricus* eine lebhaftige Eigenbewegung besitzt. Bei sehr starker Vergrößerung zeigen sich die Stäbchen mit zahlreichen Geißeln besetzt. Die älteren Formen zeigen eine deutlich sichtbare Sporenbildung. Die obenstehende Abbildung (Fig. 1) gibt beide Arten von Bakterien in ihren typischen Formen wieder.

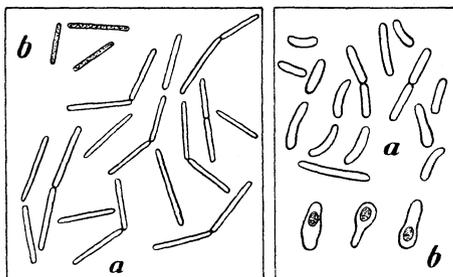


Fig. 1.

Links: Kulturmilchsäurebacillus: *a* lebende Zellen, *b* tote Zellen. Rechts: Buttersäurebakterien: *a* ohne Sporen, *b* mit Sporen.

Neben dem *Bacillus butyricus* tritt bei der Gärung gelegentlich der *Heubacillus*, *Bacillus subtilis*, auf. Derselbe bildet zum Unterschied vom *Bacillus butyricus* wesentlich kleinere kurze Stäbchen, zeigt jedoch gleichfalls Sporenbildung, Geißelfäden sowie infolgedessen lebhaftere Eigenbewegung. Eine besondere Schädigung der Gärung wird durch den *Heubacillus* nicht bewirkt. Bei Störungen in der Gärung, z. B. infolge zu hoher Temperatur, oder nach beendeter Gärung zeigen sich im mikroskopischen Bilde mehr oder weniger zahlreiche abgestorbene Individuen, die dadurch erkenntlich werden, daß sie Farbstoffe, z. B. Methylblau, absorbieren. Näheres über die Milchsäurebakterien in der ausführlichen Monographie von Henneberg (Verlag von Paul Parey, Berlin 1903).

Zur Bestimmung der gebildeten Milchsäure wird eine Probe der fertigen Gärmlauge heiß filtriert. In einem Teil des Filtrats werden in bekannter Weise nach Fehling der unvergorene Zucker und die Dextrine bestimmt. Eine gut vergorene Maische darf nicht mehr als 2 bis 4 g Restzucker im Liter enthalten. In einer weiteren abgemessenen Probe wird der gebildete milchsäure Kalk mit einer verdünnten Schwefelsäure von bekanntem Gehalt, z. B.  $\frac{2}{1}$  oder  $\frac{1}{1}$  n-Schwefelsäure, zersetzt und die Milchsäure frei gemacht. Zu diesem Zweck wird die Schwefelsäure aus einer Bürette so lange zugesetzt, bis Kongopapier eben einen violettblauen Schimmer zeigt. Der Endpunkt der Zersetzung in Gips und freie Milchsäure ist erreicht, wenn eine kleine filtrierte Probe mit je einigen Tropfen konzentrierter Chlorcalciumlösung und konz. Schwefelsäure eine gleichstarke Schwefelsäure- und Kalkreaktion beim Erhitzen zeigt. Bei Anwendung einer nicht zu kleinen Menge Kalklauge zur Zersetzung und einiger Übung ist der durch Entnahme der Schlußprobe entstehende Fehler so gering, daß er vernachlässigt werden kann. Der Verbrauch an Schwefelsäure, ausgedrückt in Kubikzentimeter n-Säure und multipliziert mit dem Faktor 0,09, ergibt alsdann die Menge der in der Probe vorhandenen Milchsäure in Grammen.

Zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure usw.), deren Vorhandensein und deren Menge sich nach der Reinheit der Gärung richten, wird der durch Zersetzung mit Schwefelsäure entstandene Gipsbrei filtriert und in 10 ccm des Filtrats der Gehalt an Milchsäure nach der weiter unten beschriebenen Methode ermittelt. Sodann werden in einem Meßkolben 250 ccm des Filtrats abgemessen und diese abgemessene Menge in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade bis auf etwa 30 ccm eingedampft. Der Rückstand wird alsdann in den gleichen Meßkolben wieder eingetragen und durch Verdünnen mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht; es werden dann wiederum 10 ccm titriert. Die Differenz gegenüber dem Ergebnis der ersten Titration ergibt durch eine einfache Rechnung den Gehalt an flüchtigen Säuren: z. B. nach der ersten Titration sind in 10 ccm  $m$  ccm, nach der zweiten Titration  $n$  ccm  $\frac{1}{1}$  n-Säure vorhanden. Dann ist  $\frac{m-n}{m} \cdot 100$  der gesuchte Pro-

zentgehalt an flüchtigen Säuren, berechnet auf die gebildete Gesamtsäure. Diese Methode ergibt nur dann vergleichbare Werte, wenn bei Ausführung derselben stets genau die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten werden.

### III. Endprodukte.

#### 1. Technische Milchsäure.

Dieselbe findet in der Leder- und Textilindustrie ausgedehnte Anwendung. Von einer brauchbaren technischen Milchsäure wird verlangt, daß sie frei ist von Mineralsäuren, Eisen und Buttersäure. Für manche Zwecke in der Textilindustrie wird ferner vorgeschrieben, daß die Milchsäure frei ist von Zucker und Dextrinen.

##### Qualitative Untersuchung.

Prüfung auf Schwefelsäure. 5 ccm Milchsäure werden mit 25 ccm 96 proz. Alkohol versetzt und gut durchgeschüttelt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit einigen Tropfen Chlorcalciumlösung gekocht. Bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure entsteht ein weißer Niederschlag.

Prüfung auf Salzsäure. 10 ccm Milchsäure werden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und in einem Destillierkolben mit Vorlage bis auf Sirupdicke eingedampft. Im Destillat entsteht bei Anwesenheit freier Salzsäure mit Silbernitrat ein weißer Niederschlag.

Zur Prüfung auf Eisen werden 5 ccm Milchsäure in der Kälte mit etwa 2 ccm einer 10 proz. Ferrocyankaliumlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Eisen entsteht sofort eine Blaufärbung.

##### Quantitative Untersuchung.

Die technische Milchsäure kommt mit einem Gehalt von  $43\frac{1}{2}$ , 50 und 80 Gew.-% Gesamtmilchsäure in den Handel.

Der Gehalt wird wie folgt ermittelt: Von der zu untersuchenden Säure wird eine Probe von 1 g in ein kleines Becherglas von etwa 100 ccm Inhalt abgewogen und mit etwa 20 ccm destilliertem Wasser verdünnt. Diese Lösung wird mit n-Alkalilauge, die möglichst kohlenstofffrei sein muß, unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator bis zur eben bleibenden Rotfärbung titriert. Alsdann wird ein Überschuß von genau 1 ccm n-Lauge bei Säuren von mittlerer Konzentration ( $43\frac{1}{2}$  und 50 Gew.-%), bei hochprozentigen Säuren dagegen von 3 ccm n-Lauge zugegeben und die Lösung auf dem siedenden Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt. Hierauf wird mit n-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert. Die durch die erste Titration gefundene Anzahl Kubikzentimeter n-Lauge ergibt mit 9 multipliziert den Gehalt der untersuchten Säure an freier Milchsäure in Gewichtsprozenten, d. h. Milchsäure +  $\frac{1}{2}$  Milchsäureanhydrid, während der Gesamtverbrauch an n-Lauge in Kubikzentimeter, vermindert um die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter n-Schwefelsäure, gleichfalls mit 9 multipliziert den Gehalt an Gesamtsäure ergibt. Zur Titration

können natürlich auch  $\frac{n}{2}$ -,  $\frac{n}{5}$ - und  $\frac{n}{10}$ -Lösungen verwendet werden. Beim Arbeiten mit  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{3}$  Normallauge muß die Bürette die Ablese von hundertstel Kubikzentimeter gestatten.

Diese Methode liefert im allgemeinen befriedigende Ergebnisse. Um jedoch die durch eine geringe Kohlensäureaufnahme der überschüssigen Lauge entstehende Ungenauigkeit auszugleichen, wird für eine genaue Bestimmung folgender Gang eingeschlagen:

Es wird zunächst genau so wie oben verfahren, nach der Rücktitration mit n-Säure jedoch noch ein Überschuß von 1 ccm n-Säure gegeben und die Lösung 2 Minuten lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Alsdann wird mit n-Lauge fertig titriert. Folgendes Beispiel möge die in diesem Fall notwendige Berechnung zeigen.

a) Titration mit n-NaOH: verbraucht 4,72 ccm ergibt:  $9 \cdot 4,72 = 42,48\%$  „freie Säure“. Mit einem Überschuß von 1 ccm n-NaOH 5 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt.

b) Titration mit n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: verbraucht 0,81 ccm. Mit einem Überschuß von 1 ccm n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt.

c) Schlußtitration mit n-NaOH: verbraucht 0,92 ccm.

Berechnung der Gesamtsäure: verbraucht;

$$4,72 \text{ ccm} + 1 \text{ ccm} + 0,92 \text{ ccm} = 6,64 \text{ ccm n-NaOH,}$$

$$0,81 \text{ ccm} + 1 \text{ ccm} = 1,81 \text{ ccm n-H}_2\text{SO}_4.$$

Differenz  $6,64 - 1,81 = 4,83$  ccm n-NaOH.  $9 \cdot 4,83 = 43,47\%$  „Gesamtsäure“.

Resultat: Die untersuchte Säure hat einen Gehalt von 42,48% freier Säure und 43,47% Gesamtsäure.

Literatur: Philip (Collegium Nr. 198), Besson (Chem.-Ztg. 35, 26; 1911); Mouin und Sunder (Rev. gen. des mat. color. 1910, 279, 312), Klapproth (Chem.-Ztg. 35, 1026; 1911).

## 2. Genußmittelmilchsäure.

Die Milchsäure findet in steigendem Maße Anwendung an Stelle von Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure bei Bereitung von Nahrungs- und Genußmitteln verschiedener Art. Die qualitative und quantitative Untersuchung schließt sich an die für technische Milchsäure gegebenen Vorschriften an. Außerdem muß die für Genußmittelzwecke verwendete Milchsäure frei sein von Schwermetallen, insbesondere von Arsen und Blei. Die im Handel üblichen zulässigen Grenzwerte an diesen Verunreinigungen sowie die zur Bestimmung vorgeschriebenen Methoden finden sich im Abschnitt IV des Artikels Weinsäure, S. 1180.

## 3. Für Pharmakopöware

schreibt das Deutsche Arzneibuch folgenden Befund vor:

Acidum lacticum: Gehalt annähernd 75% Milchsäure und 15% Anhydrid, berechnet auf Milchsäure. Klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke, rein sauer schmeckende, hygroskopische Flüssigkeit, die in Wasser, Weingeist und Äther in jedem Verhältnis löslich ist. Spez. Gewicht 1,210 bis 1,220. Beim Erwärmen von Milchsäure mit Permanganatlösung entwickelt sich der Geruch des Acetaldehyds. Milchsäure verbrennt mit schwach leuchtender Flamme.

Milchsäure darf bei gelindem Erwärmen nicht nach Fettsäuren riechen und darf in einem mit Schwefelsäure gespülten Glase über Schwefelsäure geschichtet diese innerhalb 15 Minuten nicht färben (Zucker). Die wässrige Lösung (1 : 9) darf weder durch Bariumnitratlösung ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Schwefelwasserstofflösung (Schwermetallsalze), Silbernitratlösung (Salzsäure), Ammonoxalatlösung (Calciumsalze) oder überschüssiges Kalkwasser, auch nicht beim Erhitzen mit Kalkwasser (Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure) verändert werden. Werden 2 ccm Äther tropfenweise mit 1 ccm Milchsäure versetzt, so darf die Mischung auch nicht vorübergehend getrübt werden (Mannit, Glycerin). Milchsäure darf beim Verbrennen höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen. Zur Bestimmung des Gehalts werden 5 g Milchsäure in einem Glaskölbchen mit Wasser auf 50 ccm verdünnt. 20 ccm dieser Mischung werden in einem Kolben aus Jenaer Glas mit n-Kalilauge neutralisiert. Hierzu müssen mindestens 16,6 ccm n-Kalilauge erforderlich sein, was einem Mindestgehalte von 74,7% Milchsäure entspricht. Die neutralisierte Flüssigkeit wird mit weiteren 10 ccm n-Kalilauge versetzt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Zum Neutralisieren sind etwa 6,7 ccm n-Salzsäure erforderlich, was einem Gehalt von annähernd 15% Milchsäureanhydrid, berechnet auf Milchsäure, entspricht. (1 ccm n-Kalilauge = 0,09005 (log. = 0,95448 - 2) g Milchsäure, Phenolphthalein als Indicator.)

#### 4. Milchsaure Salze.

Saures milchsaures Natrium oder Kalium dient als Ersatz für Weinstein in der Färberei. Die neutralen Alkalisalze finden als konz. Lösungen ausgedehnte Anwendung als Kühl- und Bremsflüssigkeit (Perkaglycerin). Dieselben müssen genau neutral und frei von Kalk, Schwermetallen, Schwefelsäure und Chlorid sein.

Der neutrale milchsaure Kalk findet in der Pharmazie, der saure milchsaure Kalk zur Herstellung von Backpulvermischungen Verwendung. Die Prüfung auf Arsen und Blei für diese beiden Produkte entspricht den für weinsaure Salze im Abschnitt IV des Artikels Weinsäure gegebenen Vorschriften.

Ein Antimonylactat (Antimonin) in flüssiger und fester Form mit einem Gehalt von 15%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sowie ein milchsaures Chrom und milchsaures Zinn finden in der Färberei Anwendung.

# Kautschuk und Kautschukwaren.

Von

Dr. Fritz Frank und Dr. Eduard Marckwald in Berlin.

## Allgemeines.

Kautschuk ist der Name für Kohlenwasserstoffe der Reihe (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)<sub>n</sub> von eigenartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Körper dieser Reihe sind typische Kolloide. Sie sind physikalisch mit den höchsten bekannten Elastizitätseigenschaften ausgestattet und gegen chemische Einwirkungen weitgehend widerstandsfähig. Diese besonderen Eigenschaften des Kautschuks werden in weiten Grenzen gesteigert durch Schwefelaufnahme. Der Kautschuk, der zur Verarbeitung kommt, ist in der Hauptsache heute und auch wahrscheinlich bis in die weite Zukunft hinein ein Produkt, welches aus dem Milchsaft tropischer Pflanzen<sup>1)</sup> durch mechanische und chemische Einwirkungen ausgeschieden wird<sup>2)</sup>.

Seit einigen Jahren ist der Kautschuk auch synthetisch hergestellt und bereits in einem beachtlichen Maße als Individuum chemischer Arbeit zur Verwendung gekommen. Durch die außerordentliche Steigerung des Anbaues der Kautschuk liefernden Pflanzen in den tropischen Kolonialgebieten ist jedoch der Preis des Rohproduktes so stark gefallen, daß es kaum möglich erscheint, unter den jetzt übersehbaren Verhältnissen gegen diese als landwirtschaftliche, fabrikmäßige Erzeugung anzusprechende Massengewinnung chemisch mit den uns zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterialien in Wettbewerb zu treten. Daneben darf nicht verschwiegen werden, daß die Eigenschaften der künstlichen Produkte trotz der großen Anstrengungen und Erfolge, die zu verzeichnen sind, noch weit entfernt sind von den überaus wertvollen, vor allem den mechanischen Eigenschaften des aus der Natur gewonnenen Kautschukstoffes.

Die Kautschuk liefernden Pflanzen<sup>3)</sup> gehören zumeist den Familien der Euphorbiaceen, Asklepiadeen und Apocynaceen an. Die Heimat der Kautschuk liefernden Pflanzen ist teils Süd- und Zentralamerika,

<sup>1)</sup> Die Milchsäfte einiger Pflanzen der gemäßigten Zone führen auch Kautschuk (Euphorbien, Sonchus u dgl.). Derselbe ist aber quantitativ und qualitativ so gering, daß an eine Gewinnung und Verarbeitung nicht zu denken ist.

<sup>2)</sup> Kausch u. Fr. Frank, Verfahren und Vorrichtungen zur Abscheidung des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung. Kunststoffe 1912.

<sup>3)</sup> Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen. Verl. Steinkopff & Springer, Dresden 1899. Neubearbeitet Dr. Soskin, Gummikalender 1908.

teils Afrika, teils der indische Archipel. In Südamerika ist der den hochwertigsten Kautschuk liefernde Baum, die *Hevea brasiliensis*, mit ihren Abarten beheimatet, daneben aber auch der Manihotbaum, in Zentralamerika die *Kastilloa*, im indischen Archipel der *Ficus* mit seinen zahlreichen Luftwurzeln. In Afrika sind eine Reihe von Lianen und die *Kickxia* in erster Linie beheimatet. Es kommen aber auch einige *Ficus*-arten dort vor. Auf weitere Einzelheiten über die Herkunft des Kautschuks in allen seinen vielen Spielarten einzugehen ist hier nicht der Platz. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß im Prinzip die Kautschuksubstanz aus all den verschiedenen Herkunftsländern und aus all den verschiedenen Pflanzenarten chemisch den gleichartigen Stoff darstellt und, daß nur physikalisch vereinzelte Unterschiede vorkommen, die sich jedoch bei richtiger Verarbeitung mehr oder weniger ausgleichen lassen, aber doch letzten Endes noch heute die Verwendbarkeit bedingen.

Die Unterschiede in dem mechanischen Verhalten und auch die Unterschiede, die sich bei der Verarbeitung ergeben, dürften aber auch in beachtlichem Maße auf die Art der Gewinnung der Kautschuksubstanz aus den Milchsäften sich zurückführen lassen. Da die Kautschuke bis vor nicht langer Zeit fast ausschließlich Stoffe waren, die in der tropischen Wildnis nach Gewohnheitsregeln gewonnen wurden, so war es schwierig, die Eigenschaften der Rohprodukte in bezug auf die Eingewinnung einheitlicher zu gestalten. Die Kautschuksammler hatten kein Interesse daran, besonders schwierige Aufbereitungsweisen anzuwenden, um Qualitätsware herzustellen, weil der Rohkautschuk vom Markt in der angelieferten Menge und Beschaffenheit ohne Schwierigkeiten aufgenommen wurde.

Anders gestalten sich die Verhältnisse jetzt, seitdem die Plantagen in ihren gewaltigen Ausmessungen ertragsfähig geworden sind. Die inzwischen herangewachsenen ungeheuren Plantagenwälder liefern, wenn nicht besondere Verhältnisse eintreten, viele Jahre hindurch immer steigende Erträge. Nun ergab sich zwangsläufig die Anforderung nach besonders rein sachgemäß und gleichartig aufbereiteten und daher gleichmäßig verarbeiteten Handelssorten. Daß sich neben diesen plantagenmäßig gewonnenen Produkten die Wildkautschuke noch in nicht unbeachtlichem Maße am Markte erhalten, beruht darauf, daß die Gewohnheit der Verarbeitung an vielen Stellen noch immer davor zurücksteht, andere als die altgewohnte Art zur Verarbeitung zu bringen. Die bisherige Erfahrung, daß der brasilianische Heveawildkautschuk besondere Eigenschaften habe, ist in gewissem Sinne berechtigt; es beruht dieses einmal auf der besonders sorgfältigen Aufbereitungsweise und dann darauf, daß die Kautschuk liefernden Bäume niemals und zu keiner Zeit zur Anzapfung reizten, in der sie nicht bereits ein beachtliches Alter und damit eine beachtliche Ergiebigkeit erreicht hatten.

### **Rohkautschuk-Untersuchung.**

Die Rohkautschukuntersuchung erstreckt sich chemisch bis heute noch in den meisten Fällen auf die indirekte Bestimmung der Kautschuksubstanz, die in allen Fällen begleitet von einer harzartigen Substanz, dem sog. Kautschukharz, vorkommt, ferner auf die Bestimmung

des Aschengehaltes und des Stickstoffgehaltes, der seinerseits auf den Rückhalt an Eiweißstoffen aus der Pflanzenmilch zurückzuführen ist und für die Verarbeitung Bedeutung hat.

Die harzartige Substanz wird durch Lösungsmittel aus dem gut zerkleinerten Kautschuk herausgelöst und zur Wägung gebracht. Über die Arbeitsmethode wird weiter unten berichtet werden.

Die Arbeitsmethoden für die übrigen Bestimmungsarten sind die normalen. Neben der reinen chemischen Untersuchung ist es aber inzwischen zur Übung geworden, physikalische Prüfungen anzustellen, um die Eignung des zu untersuchenden Kautschuks für die einzelnen Verwendungszwecke kennenzulernen<sup>1)</sup>. Die physikalischen Arbeitsweisen, die zur Anwendung kommen, sind:

- a) Quellungsvermögen,
- b) Viscositätsbestimmung der Quellung (scheinbare Lösung),
- c) Mischung mit Schwefel und Bearbeitung der Kautschukschwefelmischung nach den im Kautschukwarenbetrieb üblichen Arbeitsweisen, die Vulkanisation genannt werden und darauf beruhen, daß durch die Schwefeleinwirkung in der Wärme eine physikalische Veränderung des Kautschuks vor sich geht.

All die genannten Bestimmungen chemischer und physikalischer Art sind direkt nur für Rohkautschuk anwendbar, wenn er in der reinsten Form von Plantagenkautschuk vorliegt. Bei allen Wildkautschuken und bei den schlecht aufbereiteten Plantagenprodukten, die nicht vollkommen klar, frei von fauligem Geruch, mechanischen Verunreinigungen und klebefrei sind, muß erst eine mechanische Reinigung vorhergehen, Dieselbe wird als Wäsche bezeichnet und auch als Wäsche mechanisch durchgeführt. Sie ist ebenso auszuführen wie in der Industrie die Vorreinigung solcher Produkte ausgeführt wird. Es geschieht dieses durch Einweichen in warmes oder leicht siedendes Wasser, Zerschneiden der Rohstücke und Behandeln des so vorgewaschenen Rohstoffes zwischen mit verschiedener Geschwindigkeit laufenden Walzen. Hierbei wird dann der Kautschuk in eine mehr oder weniger dünne, porig aufgerissene Platte (Fell) übergeführt und unter fortwährendem Zufließen von frischem Wasser von den mechanisch beigemengten Stoffen befreit. Die gewonnenen fellartigen Platten werden dann in einem dunklen, mäßig temperierten Raum oder in Luftverdünnung bei etwas gesteigerter Temperatur getrocknet. Der Gewichtsverlust insgesamt ist der Waschverlust.

Dieser Vorbehandlung folgt dann die Bestimmung der Restfeuchtigkeit und danach dann die oben angegebenen Untersuchungen.

### **Kautschukwaren.**

Die Verwertung des Kautschuks zu Kautschukwaren geschieht dadurch, daß der rein angelieferte Rohkautschuk oder der in der Verarbeitungsstelle gereinigte und getrocknete zur plastischen Masse auf-

<sup>1)</sup> Hier hat fast jede Fabrik ihre Sonderarbeiten ausgeführt. Obwohl dieselben z. T. empirisch sind, wurde doch auch viel wissenschaftlich begründetes Material bereits eingebracht. Viel bearbeitet haben dieses Gebiet, nach außen erkennbar, das Institut in Delft und das Materialprüfungsamt Berlin.

gewalzt wird zwischen schweren mechanisch angetriebenen Walzen oder in schweren, mit Knetern ausgerüsteten Mischmaschinen. Dann werden diejenigen Stoffe hinzugefügt, die für den einzelnen Verwendungszweck als die richtigen festgestellt sind. Es sind dieses höchst fein zer kleinerte, absolut trockene anorganische Stoffe indifferenten, färbender oder differenten Art oder auch in großen Mengen organische Zusatzstoffe, die die Masse vermehrend, different, indifferent oder färbend wirken. Ein Stoff, der niemals fehlen darf, ist der Schwefel, der bei der weiterfolgenden Verarbeitung dem Kautschuk oder der Kautschukmischung die für seine Verwendung erforderlichen Eigenschaften verleihen muß. Nur in vereinzelt Fällen wird Kautschuk allein ohne Zusatz verarbeitet und erhält dann entweder den Schwefel beigemischt oder die Schwefeleinwirkung dadurch, daß der geformte Kautschukgegenstand in eine dünne Lösung von Schwefelchlorür eingetaucht wird. Das Schwefelchlorür wirkt dann bei der bloßen kalten Einwirkung schon ebenso wie der beigemischte Schwefel, während dieser die physikalische und chemische Beständigkeit des Kautschuks nur durch Wärmezuführung zu bewirken vermag.

### Vulkanisation.

Nach diesen allgemeinen Einführungen muß die Schwefelung, die mit dem Namen „Vulkanisation“ gekennzeichnet wird, ihre nähere Darstellung finden. Es war erkannt, daß der Rohkautschuk für sich oder gemischt und verformt zu irgend welchen Gebrauchsgegenständen wenig Widerstandsfähigkeit bietet gegen Luft, Licht- und Temperatureinwirkungen usw. Der Kautschuk wird entweder weich und klebrig oder hart und spröde. Durch Arbeiten von Hancock, Good year u. a. wurde der Beweis erbracht, daß sich diese Empfindlichkeit in einem weitgehenden und durchaus erforderlichen Maßstab ändern läßt, wenn dem Kautschuk Schwefel beigemischt und das Mischprodukt eine gewisse Zeit erwärmt wird. Bis heute ist der Vorgang der Schwefelung nicht wissenschaftlich eindeutig aufgeklärt. Es ist noch immer die Frage offen, ob eine wirkliche chemische Verbindung zwischen Kautschuksubstanz und Schwefel eintritt oder ob es sich nur um Adsorptionsvorgänge oder um Umwandlungsvorgänge des Schwefels einer Molekülart in die andere handelt, wobei Schwefel von Kautschuk oder Kautschuk vom Schwefel aufgenommen wird. Es ist hier nicht der Platz, zu diesen Fragen Stellung zu nehmen.

Die eingehendsten Arbeiten zur Sache sind in der letzten Zeit in der niederländischen Kautschukprüfungsstelle ausgeführt und in den Kolloidchemischen Beiheften veröffentlicht. Besonders wichtig ist die theoretische Behandlung von van Iterson, die er in den genannten Heften, Bd. 12, Heft 4—11 niedergelegt hat.

Für die Untersuchung und die Verarbeitung ist es gleich, ob eine chemische Bindung oder eine Anlagerung, Lösung oder was immer stattfindet, da die analytischen Methoden, soweit sie eindeutig festgelegt sind, hierdurch nicht berührt werden.

Was die Kautschukwaren, das sind die verarbeiteten Kautschuke, betrifft, so ist zu sagen, daß dieselben in einer so mannigfaltigen Form

und Art der Verarbeitung vorkommen, daß es nicht angezeigt erscheint, auf Einzelheiten einzugehen. Es ist dieses auch nicht erforderlich, da die Ausführungsformen vielfach nur auf den Verwendungszweck mechanisch zu untersuchen sind. Die Ausführungen hierüber sind in dem folgenden Teil, der die mechanische Prüfung der Kautschukwaren behandelt, enthalten. Sie sind gesondert bearbeitet, weil sie heute ein Sondergebiet für sich darstellen.

Der chemischen Untersuchung unterliegen die einzelnen Waren einmal, um sie auf ihre wirkliche Zusammensetzung hin nachzuprüfen und um festzustellen, ob sie den durch chemische und mechanische Einwirkungen erforderlichen Widerstand und die nötige Lebensdauer, soweit sich dies chemisch erkennen läßt, haben und endlich, um gleichartige Waren herstellen zu können und die Fabrikation zu überwachen.

## A. Die Untersuchung und Wertbestimmung von Rohkautschuk.

Die Erkennung und Bewertung der einzelnen Rohkautschuksorten, deren Preise sich oft um das Mehrfache voneinander unterscheiden, ist dem Fachmann durch mancherlei Merkmale ermöglicht, wie Farbe, Geruch, Geschmack, Elastizität, äußere Form usw. (vgl. Henriques l. c.). Auf diese Hilfsmittel kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, zumal die auf solche Kennzeichen gegründete Beurteilung der Rohprodukte nicht als analytische Methode zu bezeichnen ist.

Jeder Rohkautschuk enthält, wie bereits erwähnt, in Mengen, die nicht nur für die verschiedenen Handelssorten, sondern selbst für verschiedene Muster derselben Varietät stark wechseln, einerseits Wasser, andererseits organische und anorganische Verunreinigungen (Sand, Steine, Lehm, Rinde, Blätter, wasserlösliche Substanzen, Eiweiß usw.). Diese Verunreinigungen werden dem Kautschuk im Laufe der fabrikatorischen Reinigung zum größten Teil entzogen, und ihre Gesamtsumme pflegt als Wasch- oder Walzenverlust bezeichnet zu werden. Es hat absolut keinen Wert, an kleinen Mustern (einigen Grammen) einer Kautschukpartie den Wasser- oder Aschengehalt dieser letzteren mit den üblichen Hilfsmitteln des Laboratoriums bestimmen zu wollen, da die Verteilung der Verunreinigungen in einer bestimmten größeren Partie eine höchst unregelmäßige und die Herstellung eines zuverlässigen kleinen Durchschnittsmusters so vollständig unmöglich ist. Will man den Waschverlust bestimmen, so muß man vielmehr von einem gewogenen Durchschnittsmuster von wenigstens 100 bis 250 g ausgehen und dieses in ganz derselben Weise, wie es in der Technik geschieht, auf der Waschwalze mit Wasser behandeln. Die Waschwalze des Laboratoriums soll sich bis auf die Ballenlänge in keinem Konstruktionsteil von der Walze des Betriebes unterscheiden.

Der gewaschene Rohkautschuk ist eine amorphe, elastische Substanz vom spez. Gewicht 0,92 bis 0,96, lichtgelber bis dunkelbrauner und

<sup>1)</sup> Vgl. Henriques l. c. — Marcwald und Frank, Herkommen und Chemie des Kautschuks, Dresden 1904, und vieles andere.

schwarzer Farbe und großer Elastizität, die zwischen etwa  $+4$  und  $50^{\circ}\text{C}$  sich ziemlich gleich bleibt. Bei niedrigerer Temperatur wird der Kautschuk hart, bei höherer weich und teigig-klebrig; in beiden Fällen wird der ursprüngliche Zustand nur sehr allmählich oder auch gar nicht wieder erreicht. Frische Kautschukflächen haben die Fähigkeit, bei geringem Drucke aneinander zu kleben, so daß die vereinigten Stücke ein Ganzes bilden.

Jeder gewaschene Rohkautschuk enthält neben der eigentlichen Kautschuksubstanz, wie schon vorher erwähnt, noch in wechselnder Menge organische, sauerstoffhaltige Körper, deren Natur bisher noch wenig aufgeklärt ist. Es sind dies die sog. „Kautschukharze“. Eine Kautschuksorte ist nach der noch gültigen Anschauung im allgemeinen um so wertvoller, je geringer der Gehalt an Kautschukharzen ist. Man sollte besser die Harze nicht nur der Menge nach, sondern vor allem der Art nach als mehr oder weniger den Wert beeinträchtigende ansehen. Im Gegensatz zur eigentlichen unzersetzten Kautschuksubstanz sind die Kautschukharze in Alkohol, in Aceton und in Essigäther usw. löslich.

### I. Bestimmung der Harze, des Wassers und der Asche im Rohkautschuk.

5 g der vorher gewaschenen und getrockneten Probe werden im Zuntzschens Extraktionsapparat, der ohne Korkverbindung, ganz mit Glasschliffen hergestellt, zu verwenden ist, bis zur Erschöpfung (im allgemeinen 8 Stunden lang) mit Aceton extrahiert. Die Probe wird zur Extraktion am besten in eine

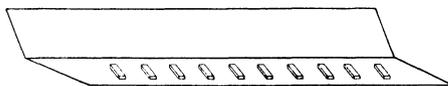


Fig. 1. Harzbestimmung des Kautschuks.

möglichst papierdünne Platte auf der Walze ausgezogen oder, in sehr schmale Streifen zerschnitten, auf einem Batiststreifen ausgebreitet, ein zweites Stoffstück darübergelegt und über einem Glasstab aufgerollt, so daß die Streifen einander nicht berühren. (Fig. 1). Vom Extrakt wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade das Aceton abdestilliert. Der Kolben wird dann bei  $95^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichtszunahme des Kölbchens ergibt direkt die Harzsubstanz, welche besser als acetonlösliche Substanz bezeichnet wird, da sie etwas depolymerisierten Kautschuk mit enthalten kann. Der ungelöst gebliebene Kautschuk wird vom anhaftenden Lösungsmittel durch Trocknen bei  $75$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  oder im luftverdünnten Raum befreit. Zu langes Trocknen ist wegen der eintretenden Oxydation zu vermeiden. Der Gewichtsverlust dieses Rückstandes, abzüglich des durch direkte Bestimmung ermittelten Harzgehaltes wird als Wassergehalt angenommen. Guter Kautschuk haftet nach dem Trocknen nicht am Stoff.

Folgende Tabelle enthält den durchschnittlichen Harzgehalt einiger (vorher gewaschener oder bei Plantagenkautschuken entsprechend aufbereiteter) wichtiger Kautschuksorten.

Parakautschuk (1,0 bis 4,5) . . . im Mittel	3,0 bis 4,0 %
Plantagen Hevea . . . . . „ „	3,0 bis 4,0 %
Bolivian Para . . . . . „ „	3,1 %
I Rio Sheet . . . . . „ „	8,0 %
Columbia . . . . . „ „	5,0 %
Ober-Congo (4,0 bis 9,0). . . . . „ „	6,5 %
Unter-Congo . . . . . „ „	4,5 %
Lagos . . . . . „ „	4,5 %
Sierra Leone (4,0 bis 7,0) . . . . . „ „	5,5 %
Kassai, rot . . . . . „ „	4,5 %
Java . . . . . „ „	4,0 %
Borneo I . . . . . „ „	10,5 %
Plantagen Kickxia . . . . . „ „	7,5 %
Plantagen Manihot . . . . . „ „	5,0 %
Guayule . . . . . „ „	18,0 %
Pontianak . . . . . „ „	85,0 %

In der Technik werden dem Kautschuk die Harze nicht entzogen, sondern das harzhaltige Produkt wird direkt verarbeitet. Die Bestimmung des Harzgehaltes erfolgt also nur, um ein Maß für die relative Güte zu erhalten. Wir wiesen bereits oben darauf hin, daß auch die Art des Harzes von Wichtigkeit ist.

Neben der Bestimmung des Harzes ist die direkte Wasserbestimmung neben der vorher erwähnten indirekten wichtig. Dieselbe wird am besten im Trockenschrank bei 90 bis 95° C oder im luftverdünnten Raum bei niedriger Temperatur ausgeführt. Zu diesem Zwecke wird etwa 1 g des Rohkautschuks in kleine Stücke zerschnitten. Ebenso ist die direkte Aschenbestimmung und deren qualitative Untersuchung von Wert. (Ausführung s. S. 1219.)

## II. Direkte Bestimmung der Kautschuksubstanz.

Von den Methoden zur direkten Bestimmung der Kautschuksubstanz sind vor allem die der Bestimmung als Tetrabromid nach Budde, sowie die der Bestimmung als Nitrosit resp. Nitrosat zu nennen. Dieselben beruhen auf der Bildung von Derivaten des Xyclooctadiens. Die Methoden (vgl. 6. Aufl. dieses Werkes Bd. 3, S. 836ff), die anfangs gute Erfolge versprochen, sind heute verlassen und sollen daher an dieser Stelle nicht mehr beschrieben werden (siehe bez. der Tetrabromidmethode u. a. Gummizeitg. 24, 4; über die Nitrosit- resp. Nitrosatmethode: Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 1535; 1907; Ber. 35, 442; 1902; Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 2213, 1907). Die Nitrositmethode wird hier und da für Regenerat-Charakterisierung noch angewendet. Auch die Wertbestimmungsmethoden nach Schneider, Fendler und Spence finden heute wohl kaum noch Anwendung und soll auf dieselben hier lediglich verwiesen werden (s. u. a. Gummizeitung 16, 874 u. 19, 41.)

## III. Viskositäts-Bestimmung.

Eine weitere Methode zur technischen Bewertung von Rohkautschuk beruht auf den Versuchen von Axelrod (Die Löslichkeit verschiedener Kautschukarten in Benzin, Gummi-Ztg. 19, 1053) und einer unabhängig

davon später publizierten Arbeit von Schidrowitz (Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 3; 1909). Die Methode ist auf Vorschlag von Frank zu einer Testmethode ausgearbeitet worden. Das Verfahren beruht auf der Annahme, daß ein Kautschuk von hoher Polymerisation im Molekül einer gleichartigen Lösung die relativ höchste Viskosität geben sollte. Diese Werte sind jedoch keine absoluten im Vergleich der Kautschuksorten aus verschiedenen Stammpflanzen, sondern für jede Kautschuksorte scheinbar relativ spezifische. Auch scheinen gewisse, günstigste Maximalwerte zu bestehen. Als Lösungsmittel dient Xylol. Die Lösung enthält auf 100g Xylol 3g gewaschenen, trockenen Kautschuk. Als Viscosimeter dient der in den Dimensionen vorgeschriebene Apparat nach Frank und Marckwald (D.R.G.M. Paul Altmann, Berlin). Die Abbildung (Fig. 2) kennzeichnet den Apparat. Wichtig ist, daß das Ausflußrohr 70 mm Länge und genau 6 mm lichten Durchmesser hat. Als Vergleichswert dient die Ausflußzeit von 100 ccm in Sekunden. Die Apparate werden geaicht geliefert und genügt daher zunächst als Vergleichswert die Sekundenzahl der Ausflußzeit.

Neben dieser, der technischen Vergleichsprüfung dienenden Arbeitsweise, die absichtlich von Lösungen ausgeht, welche keinerlei weitere Bearbeitung erfahren, hat sich für die Ableitung des Nerves von Rohkautschuksorten für die Weiterverarbeitung das Viscositätsverfahren ausgebildet, bei welchem in dem Ostwaldschen Zweikugelcapillarviscosimeter eine dünne Lösung, welche filtriert sein muß, gemessen wird. Die Arbeitsweise ist zuerst von Schidrowitz (Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 6, 15, 1; 1909) angewendet worden. Die genaue Durchführung der Arbeitsart ist von Fol (Chemisch Weckblad 10, 154; 1913) festgelegt. Zur Durchführung werden fein zerschnittene Musterstücke des Kautschuks im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und nun 0,25 bis 1 g in dunklen Flaschen mit 100 ccm Benzol übergossen. Die Mischung wird täglich zweimal vorsichtig umgeschüttelt. Nach drei Tagen wird

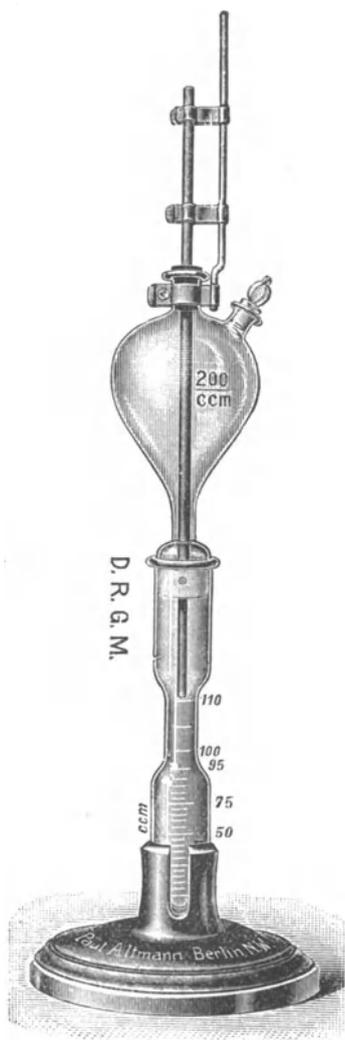


Fig. 2. Viscosimeter nach Frank und Marckwald.

durch Glaswolle filtriert, nochmals einen Tag stehen gelassen und nun vom Bodensatz vorsichtig abgegossen. Es werden nun die Konzentrationen der Lösungen bestimmt, indem aus 25 ccm in einem gewogenen Schälchen die Rückstandsmengen bestimmt werden; dann wird die Viscosität im Thermostaten bei 30° im Ostwaldschen Apparat von Standarddimensionen gemessen. Die Ausflußzeit wird berechnet aus drei aufeinanderfolgende Ablesungen, von denen man das Mittel nimmt. Die sich ergebende Zahl wird auf relative Viscosität umgerechnet. Die Viscositätsprobe wird auf eine Standardskala aufgetragen. Die Standardskala ist eingeteilt: 1 cm auf der X-Achse = 2 Viscositätseinheiten und 1 cm auf der Y-Achse = 0,1% Konzentration. Als Vergleichsgröße zwischen den verschiedenen Kautschuksorten dient die von den Koordinaten der Viscositätskurve und der Ordinate bei 1% Konzentration umgrenzte Oberfläche. Die Zahl, welche die Größen dieser Oberflächen in Quadratzentimetern angibt, ist die Viscositätszahl.

#### IV. Bestimmung der Eiweißsubstanz im Rohkautschuk.

Für die Bewertung von Rohkautschuksorten ist häufig auch die Bestimmung des Eiweißgehaltes von Wichtigkeit<sup>1)</sup>. Dies ist einerseits der Fall, wenn es sich um die Lagerfähigkeit weicher Rohware bzw. um Verbesserungen an solchen Kautschuken handelt, die durch hohen Eiweißgehalt leicht dem Verderben ausgesetzt sind. (Bei größerem Eiweiß- und Wassergehalte kann durch eintretende Fäulnis leicht eine bedeutende, ja vollkommene Entwertung des Kautschuks herbeigeführt werden.) Andererseits verbessert ein mäßiger Eiweißgehalt die Qualität des Rohkautschuks, wirkt günstig bei der Vulkanisation desselben usw. Die Eiweißsubstanz wird in der gewaschenen Probe qualitativ durch die bekannten Reaktionen und quantitativ durch die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bestimmt. Die Berechnung ist die bekannte ( $\% N \times 6,25 = \text{Eiweiß}$ ). Bei der Bestimmung genügt jeweils ein 3—4stündiges Kochenlassen, wenn bis dahin keine vollständige Klärung und Entfärbung eingetreten sein sollte (s. Bd. II S. 1180).

#### V. Nachweis und Bestimmung des synthetischen Kautschuks.

Man quillt den zu untersuchenden Kautschuk mit dem zehnfachen seines Gewichtes an Chloroform auf und ozonisiert die Quellung mit 5,5 bis 6proz. Ozon solange, bis die Lösung Brom nicht mehr entfärbt. Dann dampft man im Vakuum bei einer Temperatur von nicht über 20° C ein und trocknet danach einige Tage im Vakuumexsiccator. Das gebildete Ozonid wird dann mit dem 12fachen seines Gewichtes an Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Isopren- und Dimethylbutadien-Kautschuke lösen sich hierbei fast vollkommen, so daß nur

<sup>1)</sup> Es ist nach neueren Beobachtungen zweifelhaft, ob die stickstoffhaltige Substanz in jedem Falle als nachteilig anzusehen ist. Bei einigen Sorten scheint ein Teil der Nervigkeit von der mehr oder weniger großen Anwesenheit dieses Körpers abhängig zu sein (z. B. Kiekxia u. a.).

etwas weiches Harz zurückbleibt, von dem die Lösung abgessogen und dann filtriert wird. Versetzt man die Lösung mit wenig Ammoniak, säuert mit Essigsäure an und kocht auf, so färben die Dämpfe einen in verdünnte Salzsäure getauchten Fichtenspan kirschrot (diese Reaktion tritt lediglich bei den anormalen Natriumkautschuken nicht ein). Auf die Methoden der Unterscheidung der einzelnen Sorten synthetischen Kautschuks kann hier nicht näher eingegangen werden, zumal bei der verringerten Bedeutung des synthetischen Kautschuks sich die Aufgabe einer solchen Trennung nur in ganz seltenen Fällen ergeben wird (siehe diesbezüglich u. a. Gummiztg. 1919, 222).

### Die Vulkanisation und die Kautschukwaren.

Über die chemische Auffassung der Vorgänge, die als Vulkanisation des Kautschuks angesprochen werden, ist weiter oben (S. 1199) das wichtigste gesagt worden. Man unterscheidet bei der Vulkanisation 2 Gruppen von Verfahren, die der Heiß- und die der Kaltvulkanisation. Bei der Heißvulkanisation wird Kautschuk, mit mehr oder weniger Schwefel gemischt, längere oder kürzere Zeit auf Temperaturen erhitzt, die für den gewünschten Zweck erprobt sind. Bei der Kaltvulkanisation wird der zu vulkanisierende Kautschuk durch eine dünne Lösung von Schwefelchlorür ( $S_2Cl_2$ ) in der Kälte hindurchgeführt, damit bebürstet oder auch mit  $S_2Cl_2$ -Dämpfen behandelt. Die bei der Reaktion entstehenden Substanzen sind Weichgummi, wenn sie relativ wenig gebundenen Schwefel enthalten. Dies ist der Fall, wenn sie nur kurze Zeit auf Temperaturen von 120 bis 135° oder ganz kurze Zeit hindurch auf 170 bis 180° erwärmt worden sind. Dem Weichgummi ist die Feder- und Zugelastizität des Rohkautschuks in erhöhtem Maße eigen, aber nicht nur innerhalb der oben erwähnten Temperaturgrenzen, sondern von sehr niedrigen Wärmegraden an bis zu Temperaturen, bei denen unter normalen Bedingungen die totale Zersetzung des Kautschukmoleküls beginnt. Die Fähigkeit, aneinander zu kleben und äußerer Formveränderung leicht nachzugeben, besitzt der Weichgummi nicht mehr.

Behandelt man Kautschuk längere Zeit mit viel überschüssigem Schwefel bei niedriger (120 bis 135°) oder höherer Temperatur (150 bis 160°), so entsteht der Hartgummi (Ebonit), ein verhältnismäßig fester Körper, der keine Zug-, sondern nur noch eine gewisse Federelastizität besitzt. Während Rohkautschuk in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzolen, Petroläther, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln und Äther mehr oder weniger leicht lösungsartig aufquillt, ist die Löslichkeit seiner Schwefelverbindungen um so geringer, je höher der Vulkanisationsgrad ist. Der vulkanisierte Kautschuk wird überhaupt von chemischen Reagenzien nur sehr schwer und meist nur unter völliger Zersetzung angegriffen.

Die chemische Analyse von reinem Weich- oder Hartgummi, von den heute seltenen Gemischen also, die lediglich aus Schwefel und Kautschuk bestehen, beschränkt sich, neben einer eventuellen Aschenbestimmung, auf die Harzbestimmung, sowie die Bestimmung des Gesamt- und des sog. gebundenen Schwefels. Weich- und Hartgummi enthalten nämlich neben den gebundenen stets wechselnde Mengen freien Schwefels.

Da dieser letztere in Aceton sich völlig löst, so kann man ihn auf dieselbe Weise entfernen, wie es S. 1201 für die sog. Kautschukharze beschrieben worden ist. Der Gewichtsverlust nach der Behandlung mit Aceton im Extraktionsapparat ergibt hier die Summe von Kautschukharzen und freiem Schwefel, die Differenz im Schwefelgehalt der ursprünglichen und der extrahierten Substanz den freien Schwefel allein. Hierbei muß aber bemerkt werden, daß in vielen Fällen der in Aceton lösliche Anteil des Kautschuks nach der Mischung und Vulkanisation gestiegen ist. Über die Ausführung der Schwefelbestimmung selbst usw. siehe S. 1220.

Weichgummi enthält 1 bis 10% Schwefel in chemischer Bindung, während beim Hartgummi der Gehalt an gebundenem Schwefel etwa 25 bis 34 % beträgt. Es lassen sich indessen auch Zwischenglieder innerhalb dieser beiden Grenzen, den einzelnen Verwendungen entsprechend, herstellen.

Das Vulkanisationsverfahren mittels Schwefelchlorürs geht in der Kälte vor sich. Bei demselben treten Schwefel und Chlor mit dem Kautschukmolekül in chemische Bindung. Da diese Vereinigung momentan beim Zusammenbringen erfolgt und der dann entstandene, kalt vulkanisierte Kautschuk späteren Formveränderungen nicht mehr zugänglich ist, so ist es nur möglich, fertiggeformte Gegenstände zu chlorosulfieren. Da ferner der flüssige Chlorschwefel hierbei nur die Oberflächenschichten anzugreifen, nicht aber tief einzudringen vermag, so können lediglich Gegenstände von geringer Dicke nach diesem Verfahren vulkanisiert werden. Zu den kalt vulkanisierten Produkten gehört in erster Linie der sog. Patentgummi. Unter diesem Namen werden speziell Platten und daraus hergestellte Artikel verstanden, die aus kompakten Blöcken auf mechanischem Wege geschnitten (nicht gewalzt) worden sind. Aber auch gewalzte Platten und wasserdichte Stoffe und ganz besonders auch die nahtlosen getauchten Waren werden kalt vulkanisiert. Charakteristisch für den Patentgummi war früher die feine, gleichmäßige Riefelung, die von der Einwirkung des Schneidmessers herrührte. Heute wird diese auch künstlich durch Einpressen der gewalzten Platten in Gewebe und einfacher durch entsprechend geriefelte Kalanderswalzen erzielt. Weitere Methoden, Kautschuk zu vulkanisieren, sind technisch nicht eingeführt. Ein neues von Peachy angegebenes Vulkanisationsverfahren beruht auf der vulkanisierenden Wirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in Gasform. Das Verfahren kann noch nicht als genügend geklärt gelten.

Angaben, daß auch Schwefelmetalle (Goldschwefel, Schwefelalkalien oder gar Schwefelblei) die Vulkanisation zu bewirken vermögen, beruhen auf einem Irrtum. Lediglich der in diesen Verbindungen event. enthaltene freie Schwefel, bei Goldschwefel auch der sog. aktive Schwefel wirkt vulkanisierend, während die Sulfide selbst nur als Füll- oder Färbemittel oder Wärmeleiter anzusehen sind. Wahrscheinlich spielen die Sulfide, besonders Bleisulfid (vgl. C. O. Weber, Gummi-Ztg. 19, 272; 1905), jedoch als Kontaktsubstanzen beim Vulkanisationsprozeß eine wichtige Rolle. In manchen Fällen sind sie zur Einleitung der Vulkanisation unerlässlich,

Hier sei auch noch erwähnt, daß die sog. transparenten Artikel aus ungewaschenem, gut ausgewähltem Rohkautschuk — aus Lösung — gemacht werden, und daß auch nahtlose Artikel aus Lösung von entsprechenden Mischungen mit Schwefel dargestellt und dann heiß vulkanisiert werden können.

**Vulkanisationsversuch.** Für die technische Anwendung ist die zuverlässige Grundlage für die Rohkautschukwertung die Vulkanisation. In den Fabrikbetrieben werden von den einzelnen festgelegten Qualitätszusammensetzungen jeweils mit den anzuwendenden Rohkautschuksorten Mischungen hergestellt, diese werden nach der Normalvulkanisation, die für den Gegenstand gebraucht wird, als Block, in Plattenform oder als Ball usw. vulkanisiert und nun den mechanischen Verwendungsprüfungen (vgl. nächsten Teil Memmler) unterworfen.

Im Prüflaboratorium werden Standardmischungen gemacht aus 92,5 Teilen Kautschuk und 7,5 Teilen Schwefel, und diese werden dann in einem Vulkanisierkessel  $1\frac{1}{2}$  Stunde hindurch auf 3 Atm. Überdruck geheizt, nachdem für die Anwärmezeit des Kessels 10 Minuten angewendet worden sind. Meist wird in Plattenformen oder in Ringformen die Vulkanisation ausgeführt. Chemisch wird in den erhaltenen Vulkanisaten die Menge des in Aceton löslichen Schwefels und des nicht-löslichen, als gebunden bezeichneten Schwefels bestimmt.

**Vulkanisationsbeschleuniger.** Über den Chemismus der Wirkung der sog. Vulkanisationsbeschleuniger steht etwas Zuverlässiges noch nicht fest. Die Ansicht, daß der basische Charakter das Ausschlaggebende sei, hat wieder verlassen werden müssen, seitdem man gefunden hat, daß auch nicht basische Körper vulkanisationsbeschleunigend wirken können. Bruni und Romani (*The India Rubber Journal* 1921, 17) unterscheiden drei Klassen von Beschleunigern:

1. basische, anorganische und organische Stoffe,
2. aromatische Nitrosoderivate und
3. geschwefelte, vom Harnstoff abgeleitete Stoffe, welche sich während der Vulkanisation in Schwefelkohlenstoff und freie Base spalten.

## **B. Die für die Kautschukindustrie außer Kautschuk in Betracht kommenden Rohstoffe.**

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt über den Rohkautschuk und seine Wertbestimmung das Nötige gesagt worden ist, soll in diesem Teil, bevor auf die eigentliche Analyse der Kautschukwaren, bzw. Mischungen eingegangen wird, noch über die anderen in der Kautschukindustrie verwendeten Rohstoffe berichtet werden.

Die Kautschukwaren, die zu den verschiedensten Gebrauchszwecken in großen Mengen in den Handel gebracht werden, bestehen nur in den seltensten Fällen aus reinem vulkanisierten Kautschuk. In erster Linie waren es Rücksichten auf die verschiedenen Verwendungsarten, welche dazu führten, mannigfache Beimengungen anorganischer wie organischer Natur den Rohkautschuken bei der Verarbeitung zuzufügen. Dann aber

trat ebensowohl das Bestreben hervor, durch derartige Fremdkörper Verbilligungen und zuweilen auch Täuschungen hervorzurufen.

(Es ist daher wichtig, bei der Beurteilung der analytischen Daten besonders darauf Rücksicht zu nehmen, zu welchem Zweck die Zusätze gemacht wurden, und festzustellen, ob diese Zusätze dem gewünschten Zwecke entsprechen oder doch indifferent sind, oder ob sie als direkte Schädlinge angesprochen werden müssen. Jedenfalls verändern die Beimengungen den Wert und die Eigenschaften der Kautschukwaren in den weitesten Grenzen.)

Fast jede Verbindung der anorganischen und organischen Chemie ist bereits auf ihre Verwendbarkeit für die Zwecke der Kautschukfabrikation geprüft worden. Wenn auch der Gebrauch vieler wieder rasch verlassen wurde, so sind doch noch eine große Menge übriggeblieben, die sich teils häufig, teils vereinzelt in Kautschukwaren finden. Die wichtigsten sind:

#### Anorganische Füll- und Befestigungsstoffe:

Aluminium	Cadmiumsulfid,	Bimssteinpulver,
Eisen,	Ätzkalk,	Anorganische Farb-
Zink,	Kreide,	stoffe verschiedenster
Messing (verzinkt o. bronz.),	Schwefelcalcium,	Komposition. Von diesen
Bleioxyd,	Gips, wasserfrei,	Stoffen sind eine
Mennige,	Gips, wasserhaltig,	Anzahl reine Füllmittel
Bleiweiß,	Magnesia,	und im wesentlichen
Schwefelblei,	Magnesiumcarbonat,	indifferent, andere wie
Bleisulfat,	Magnesium-Aluminium-	z. B. Magnesiumoxyd,
Bleichromat (Chrom-	silikate, (Infusorien-	Bleioxyd usw. haben
gelb),	erde, Kieselgur, Ta-	eine vulkanisationsbe-
Zinkoxyd,	lite, Atmido, Florida-	schleunigende, wieder
Schwefelzink,	erde, Meerschäum,	andere eine die Vulkani-
Schwerspat,	Asbest, Talkum),	sation verlangsamende
Lithopone,	Ultramarin,	Wirkung. Auf Einzel-
Goldschwefel,	Ton (verschieden	heiten kann hier
Kermes,	gefärbt),	nicht eingegangen werden.
Zinnober,	Glimmer,	
Eisenoxyde,	Glas,	

#### Organische Füllstoffe:

Faktis, weiß,	Mineralöle,	Erdige Braunkohle,
Faktis, braun,	Wachs,	Stärke,
Fette Öle,	Asphalt (Bitumen),	Dextrin,
Lanolin,	Mineralrubber (Säureteere	Kartoffelmehl,
Kolophonium,	und Naturprodukte),	Faserstoffe (Cellulose),
Weich- und Hartharze,	Weichpech (Teer),	Altgummi,
Kautschukharze,	Hartpech,	Regenerierter Gummi,
Harzöle,	Harzpech,	Viscose,
Vaselin,	Braunkohlen, Petrolpech	Organische Farbstoffe,
Ceresin,	Kien- und Lampenruß,	Organische Vulkanis-
Paraffin,	Retortengraphit,	sationsbeschleuniger.

Da außerdem meist eine ganze Reihe dieser so verschiedenartigen und zum Teil selbst wieder kompliziert zusammengesetzten Substanzen gleichzeitige Verwendung bei der Herstellung eines Musters findet, so begreift man, daß für den Analytiker die Untersuchung der Kautschukwaren noch immer ein sehr schwieriges und wenig betretenes Feld bildet, auf dem besonders zur Interpretation reiche Erfahrung erforderlich ist.

**Faktis.**

Von den organischen Füllmitteln der Gummiwaren spielen die bedeutendste Rolle die sog. Kautschuksurrogate oder Faktices. Man benutzt zwei Sorten von derartigen Surrogaten, den sog. weißen Faktis und den braunen bzw. schwarzen.

**Weißer Faktis.** Derselbe stellt lockere, krümelige, elastische Massen von hellgelber bis fast weißer, seltener brauner Farbe dar, die beim Behandeln von fetten Ölen, vor allem von Rüböl und Cottonöl mit Schwefelchlorür erhalten werden. Zu den besonders geschätzten sog. französischen<sup>1)</sup> weißen Faktisarten wird oder wurde doch vielfach Ricinusöl verwendet. Bisweilen kommen diese Produkte auch in schön gefärbter Ware zur Verwendung. Für diesen letzteren Zweck werden die Öle vor der Einwirkung des Schwefelchlorürs durch öllösliche organische Farbstoffe mehr oder weniger stark gefärbt. Solche Lösungen werden im Verhältnis 1 : 100 bis 1 : 300, je nach der Ausgiebigkeit des angewandten Farbstoffes hergestellt. Der chemische Vorgang bei der Bildung fester Produkte der fraglichen Art aus fetten Ölen ist etwa der gleiche, wie bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Schwefelchlorür. Es lagern sich Chlor und Schwefel in komplexer Reaktion direkt an das Öl-Molekül, bzw. die in diesem vorhandenen ungesättigten Glyceride. Die so gebildeten festen Produkte enthalten im allgemeinen 6 bis 8 % Schwefel und äquivalente Mengen Chlor, das der absoluten Gewichtsmenge Schwefel annähernd gleichkommt. Soweit sie vollkommen mit Schwefelchlorür gesättigt sind, sind sie in den organischen Lösungsmitteln ohne Zersetzung nicht löslich. Behandelt man sie indessen mit alkoholischem Kali oder Natron in der Kälte oder Wärme, so verhalten sie sich genau wie die nicht chlorsulfierten Glyceride und lösen sich unter Bildung von wasserlöslichen Seifen auf. Bei dieser Seifenbildung wird das Chlor fast quantitativ abgespalten, während der Schwefel unverändert an die Fettsäure gebunden bleibt. Wird daher aus dieser Seife die Faktissäure wieder abgespalten, so enthält letztere den gesamten Schwefel, der in dieser Fettsäure quantitativ bestimmt werden kann. Das Chlor ist überhaupt im Faktis äußerst labil gebunden. Auch beim heißen Vulkanisieren von Gummimischungen, die solche weißen Faktices enthalten, wird es zum Teil, wohl in Form von Salzsäure, abgespalten. Weißer Faktis wirkt daher in Mischungen, die für die heiße Vulkanisation bestimmt sind, vielfach ungünstig. Werden derartige Mischungen, wie es häufig geschieht, z. B. für Stoffgummierungen verwendet, die heiß vulkanisiert werden sollen, so kann das abgespaltene Chlor eine Zerstörung des Stoffes herbeiführen, jedenfalls aber bewirkt es eine Lockerung des Gewebes.

**Brauner Faktis.** Im Gegensatz zu den beschriebenen Verbindungen enthalten die braunen und schwarzen Faktices kein Chlor oder doch nur Spuren desselben. Eine besondere Art stellen die gemischten Faktices dar, welche zuerst mit Schwefel vorgekocht oder oxydiert und vorgeschwefelt und dann mit kleinen Mengen Schwefelchlorür fertig gemacht werden. Sie werden durch Erhitzen von fetten Ölen — unveränderten

<sup>1)</sup> Dieselben werden natürlich auch in Deutschland hergestellt.

oder oxydierten — mit Schwefel auf höhere Temperatur hergestellt, sind also, wie die weißen Faktices mit dem kaltvulkanisierten, mit dem heißvulkanisierten Kautschuk vergleichbar. Sie kommen zumeist in Form von rot- bis gelbbraunen und schwarzen, ziemlich elastischen Platten oder Stücken, aber auch als gemahlenes Pulver in den Handel und zeigen einen stark wechselnden Schwefelgehalt. Neben Mustern mit 15 bis 18% Schwefel kommen auch solche mit 3 bis 6% vor. Auch diese sonst schwer löslichen Körper lösen sich unter Bildung geschwefelter, fettsaurer Salze in alkoholischem Alkali. Nicht alle im Handel befindlichen Faktices bestehen aber lediglich aus chlorosulfierten oder oxydierten fetten Ölen. Viele Sorten enthalten noch anorganische Bestandteile, andere wieder unverseifbare Paraffinkohlenwasserstoffe und Öle (sog. *Para français*) und die meisten neben den gesättigten, partiell sulfierte, fette Öle aus der komplexen Reaktion. Seit einiger Zeit existieren auch verschiedene Handelsprodukte wie Radiergummi usw., welche nur aus Faktices und mineralischen Füllmitteln bestehen.

Auf die Wertbestimmung der Faktissorten ist ein großes Gewicht zu legen, weil ungenügend geschwefelte Produkte oder solche, welche aus schlecht gekochten Ölen durch spätere Schwefelung gemacht worden sind, beim Lagern der damit hergestellten Gummiwaren große Schädigungen hervorrufen können. Von einem guten Faktis darf man verlangen, daß er möglichst wenig freien Schwefel enthält, daß sein Aschengehalt nicht über 3% und sein Gehalt an acetonlöslichen Substanzen im allgemeinen nicht über 20% liegt, und, daß er nicht zu große Mengen Mineralöl enthält, es sei denn, daß dieser Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen genau bekannt oder angegeben ist. So weiß jeder Konsument wohl, daß die als *Para français* bezeichnete gelbbraune Ware 15 bis 20, ja bis 40% festes oder z. T. auch flüssiges Paraffin enthält, und nimmt darauf bei der Verwendung Rücksicht. Der freie Schwefel, freies bzw. partiell sulfiertes fettes Öl usw. und Mineralöl, bzw. Paraffinkohlenwasserstoffe werden zusammen durch Extraktion mit Aceton im Soxhlet- oder Zuntz-Extraktionsapparat bestimmt und zur Wägung gebracht. Die Mineralöle bzw. die Paraffinkohlenwasserstoffe allein werden nach dem Verseifen in der üblichen Weise nach der Methode von Spitz und Hönig bestimmt (vgl. S. 498). Die Bestimmung des Gesamtchlor- und -schwefelgehaltes im weißen und des Schwefels im braunen Faktis, ebenso wie die Bestimmungen des chemisch gebundenen Schwefels im Rückstand des Acetonextraktes, werden in der gleichen Weise ausgeführt, wie dies bei der Kautschukanalyse ausführlich beschrieben wird (vgl. S. 1220 u. f.). Die Bestimmung nach Carius ist in keinem Fall anwendbar. Will man gleichzeitig Chlor und Schwefel in einer Probe bestimmen, so fügt man bei der Zersetzung der abgewogenen Proben im Schälchen oder Bechergläse durch Salpetersäure gleich etwas Silbernitrat hinzu, wodurch die freiwerdende Salzsäure sogleich gebunden wird.

Will man den Faktis näher charakterisieren, so ist auch eine Schwefelbestimmung im verseifbaren Anteil des Acetonlöslichen und die Bestimmung der Jodzahl in diesem Teile wie in dem verseifbaren Anteil des Extraktionsrückstandes erforderlich.

Zusammenstellung der analytischen Ausführungen.

1. Extraktion von 2 bis 4 g Faktis mit Aceton bis zur Erschöpfung. Der Extrakt wie der Extraktionsrückstand, werden für sich bei eingehenderer Untersuchung nach Spitz-Hönig zerlegt. In den Fettsäuren werden die gebundenen Schwefelmengen und event. die Jodzahl bestimmt. Das Unverseifbare wird nach Möglichkeit identifiziert.

2. Bestimmung des Gesamtschwefels und -chlors.

3. Bestimmung der Gesamtasche und deren qualitative Untersuchung.

4. Bestimmung des Gesamtverseifbaren und -unverseifbaren im Ausgangsmaterial und event. Untersuchung der verseifbaren Anteile auf Schwefelgehalt, Jod- und Verseifungszahl usw. (vgl. oben). Die Untersuchung ist im allgemeinen mehr anzuraten, wie die zu 1.

Normalien sind für die Wertbestimmung des Faktis noch nicht aufgestellt. Immerhin können folgende Prüfungen als wichtige Erkennungsmittel zur Beurteilung und Bewertung der Faktisorten herangezogen werden, und sind von den vorerwähnten Untersuchungen nur die nach den Angaben zu 2 und 3 durchzuführen.

Der Faktis soll:

a) 1 : 20 mit kaltem Wasser ausgeschüttelt, diesem allerhöchstens eine ganz minimale saure Reaktion gegen Kongopapier geben.

b) 1 : 20 mit 96 proz. Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei 50 bis 60° digeriert, an den Alkohol nur so viel Magnesium- oder Calciumchlorid abgeben, daß die Chlorionreaktion nach etwa 1 Stunde höchstens eine schwach opaleszierende ist. Die alkoholische Lösung soll, abgekühlt, filtriert und eingedampft einen Rückstand hinterlassen, dessen Menge, auf Faktis berechnet, nicht über 0,4% betragen sollte.

c) Trocken 1 Stunde hindurch auf 100 bis 110° C erhitzt, sich nicht nennenswert verändern und keine Säuredämpfe abgeben. (Dies gilt hauptsächlich für trockene, weiße Faktices.)

d) Im Schießrohr eingeschlossen und je nach Art 1 bis 4 Stunden auf 150° C erwärmt, nach dem Abkühlen beim Öffnen des Rohres keinen Druck und keine freien Säuredämpfe zeigen.

Die Interpretation der Untersuchungsergebnisse ergibt sich direkt aus dem Befund.

### Andere organische Rohstoffe.

Neben Faktis sind von anderen organischen Füllmitteln die wichtigsten: Asphalt, Teere, Peche, Mineralöl, Paraffin, Ceresin, Wachs, fette Öle, besonders bei Mischungen mit regeneriertem Kautschuk und Harzölen, Harz und seltener Lanolin und die übrigen auf S. 1208 genannten Substanzen. Über die Untersuchung dieser Bestandteile ist das Nötige unter den betreffenden Abschnitten dieses Werkes zu finden. Für die verwandten Teere, Peche, Öle usw. ist die wichtigste Bedingung vollkommene Wasserfreiheit. Im einzelnen ist folgendes besonders bemerkenswert:

**Asphalt.** Der zu Gummimischungen verwendete Asphalt soll in jedem Fall ein reines Naturprodukt und aus dem Gestein durch Aus-

seigerung oder Extraktion gewonnen sein. Am geeignetsten sind diejenigen Bitumina, deren Erweichungspunkt nach der Methode von Krämer und Sarnow (vgl. S. 294) nicht unter 30—35° C liegt. Besonders wertvoll sind die selteneren Sorten, die um 50° C erweichen und einen hohen Gehalt an chemisch gebundenem Schwefel aufweisen. Zu bemerken ist, daß sich ein Teil des Asphaltes in Aceton löst.

**Pech.** Das in der Gummischuhfabrikation in großer Menge und auch sonst vielfach verwendete Steinkohlenteerpech wird gewöhnlich in den Gummiwarenfabriken selbst durch Einkochen von Teer dargestellt. Sein Erweichungspunkt liegt selten unter 52° C, und der Gehalt an kokartigen Bestandteilen ist durch die Art des Kochens sehr hoch (15 bis 35%). Da dieser Kok häufig hart ist, so ist nach Möglichkeit darauf zu halten, daß der Rohteer, welcher zur Darstellung des Peches verwendet wird, wenig Kok enthält, und daß seine Weiterbildung durch Vermeidung der Überhitzung der Kesselwände hintangehalten wird. Bei der Untersuchungsmethode der Kautschukwaren kommt dieser Kok stets als Ruß mit in die Analysenberechnung und ist von diesem nicht zu trennen. Ebenso geht ein Teil des Teeres mit in den Acetonextrakt, da sich der Teer in diesem Lösungsmittel zum großen Teil löst. Eine genaue Pechbestimmung in Kautschukwaren ist deshalb nicht ausführbar. Man hat einigen Anhalt an der Bestimmung der in Pyridin löslichen Substanz, auch die Extraktion mit Essigäther gibt einen Anhalt.

**Benzole und Solventnaphtha.** Die Steinkohlenteerdestillate sind hervorragend gute Lösungsmittel für Kautschuk. Für die Verwendung bei der Gummiwarenfabrikation kommen nur sehr reine Produkte in Frage, weil sie in den damit dargestellten Waren keinen Geruch hinterlassen dürfen. Man muß an dieselben die höchsten Anforderungen auf Reinheit stellen. (Einzelheiten über die Untersuchungsmethoden siehe S. 222). Die zweckdienlichsten Produkte der Steinkohlenteerdestillation sind die gut gewaschenen Benzol-, Toluol- und Xylolfractionen. Die Leichtölfraction, welche als Solventnaphtha für die Kautschukindustrie im Handel ist, soll zu 95% bis 155° sieden. (Einzelheiten Gummizeitg. 17, 793; 1903).

**Schieferöl (Shale Oil).** Das besonders in England mannigfach gebrauchte leichte Schieferöl soll für den vorliegenden Zweck keine über 140° siedenden Anteile haben. Der Siedebeginn kann um 80° ungefähr liegen. Es ist ein Produkt, welches Benzol, Paraffin und Naphthenkohlenwasserstoffe in bisher nicht bestimmten Anteilen enthält.

**Benzin.** Die für Lösezwecke bisher noch immer am meisten verwandte Flüssigkeit ist das Benzin aus Erdöl. Außer zum Lösen dient es zum Verdünnen des Schwefelchlorürs für die Zwecke der Kaltvulkanisation, ist hier etwas geringwertiger wie Benzol und steht hinter Schwefelkohlenstoff erheblich zurück. Bei Auswahl der Benzine ist sehr darauf zu achten, daß sie weder zu niedrig noch zu hoch sieden. Im ersteren Fall erleidet man durch die zu große Flüchtigkeit unverhältnismäßige Verluste, auch ist die Lösefähigkeit der niedrig siedenden Anteile für Kaut-

schuk eine geringere, was für die Herstellung wasserdichter Stoffe und nahtloser Kautschukwaren von Belang ist. Ein zu hoher Siedepunkt ist aber noch viel nachteiliger. Die höher siedenden Anteile erteilen nämlich den Stoffen einen unangenehmen, nur sehr schwer aus ihnen wieder zu entfernenden Geruch und können bei Gegenwart von Wärme erweichend wirken (Regenerat). Man wählt deshalb die zu 95% von 100 bis 140° siedenden Anteile aus.

**Regenerierter Kautschuk.** Ein in großer Menge zur Verwendung kommendes Produkt ist der regenerierte Kautschuk. Seine Untersuchung ist für die Bewertung der Kautschukwaren von großer Bedeutung, da seine äußeren Eigenschaften ein durchaus trügerisches Bild geben.

Festgestellt werden muß in erster Linie der Aschengehalt, besser die wirkliche Gehalt an Mineralbestandteilen und seine Zusammensetzung, sowie die Menge und Art des in Aceton löslichen Anteiles. Auch der Faktis geht durch einige Regenerationsvorgänge zum großen Teil in eine in Aceton lösliche Form über. Freier Schwefel sollte im Regenerat nicht oder doch nicht in erheblicher Menge vorhanden sein oder aber sein Gehalt genau angegeben werden, um ihn in Rechnung ziehen zu können. Ein nur durch Zusatz von viel Mineralöl, von Paraffinkohlenwasserstoffen, Harzöl oder anderen gleichartig wirkenden Stoffen wieder plastisch gemachter Altgummi ist schon durch diese Zusätze im gewissen Sinne minderwertig und wird es noch mehr dadurch, daß in solchen Waren stets auf den wirklichen Kautschukgehalt viel Asche kommt. Das spezifische Gewicht kann einen Anhalt, aber keine endgültige Wertbestimmung geben, wegen der Zusätze, die das Bild sehr verschleiern können. Die Art der Regeneration ist in vielen Fällen noch erkenntlich, und zwar besonders, wenn Alkali oder Säurebehandlungen oder solche mit Lösungsmitteln angewendet worden sind. Zur genaueren Charakterisierung der Regenerate ist meist eine vollständige Untersuchung, wie bei Kautschukwaren erforderlich. Hier gibt die Bestimmung des Reinkautschukgehaltes als Nitrosit oft ganz gute Resultate. Die Arbeitsweise ist in der Literatur nachzusehen (siehe auch S. 1202). Bei dem in Aceton löslichen Anteil der Regenerate ist auch neben Harz, Öl usw. besonders oft zersetzte, d. h. in diesem Falle depolymerisierte Kautschuksubstanz vorhanden, die häufig bei der Analyse sich scheinbar ähnlich verhält wie zugesetzte Paraffinkohlenwasserstoffe. Eine qualitative Erkennung dieser Substanzen gelingt meist in einfacher Weise durch Überführung in das Kautschukbromid, welches seiner unlöslichen Eigenschaften wegen, wenn auch nicht zum einwandsfreien quantitativen, so doch, wie gesagt, zum qualitativen Nachweis derartiger Abbauprodukte herangezogen werden kann.

**Die organischen Farbstoffe.** In Frage kommen die Lackfarbstoffe und die wasserunlöslichen, aber in Öl bzw. Kohlenwasserstoff löslichen Farbstoffe für kalt zu vulkanisierende Waren. Die Untersuchung derselben erstreckt sich auf den Aschengehalt, während ihre Identifizierung in das Gebiet der Farbenchemie fällt. Die zuverlässigsten Methoden sind die spektralanalytischen (siehe die Spezialwerke von Formánek:

„Spektralanalytische Untersuchung der Farbstoffe“ und von Eder und Valenta, Wien: „Beiträge zur Photochemie, Spektralanalyse usw.“; „Anorganische und organische Farbstoffe“ in Bd. IV dieses Werkes).

**Die Stoffe**, welche zur Gummierung und als Zwischenlagen zur Verwendung kommen, sollen frei von Appretur sein, auch sollen die gefärbten keine Eisen- u. Kupfersalze als Beizen enthalten. Es ist nötig, sie hierauf zu prüfen, weil beim Vorhandensein solcher Beizen die Gummierung, besonders bei längerem Lagern, Schaden nimmt. Für viele Zwecke sind Fadenzahl sowie -stärke und -Festigkeitsbestimmungen unerlässlich. Für die Ballonstoffe ist die Gewebeart wichtig und eine geeignete, gegen Kautschuk indifferente Schutzfärbung der Oberlagen.

**Schwefel.** Einer der wichtigsten Rohstoffe ist der Schwefel. Über seine Untersuchung siehe Bd. I, S. 689 u. f. Die hauptsächlichsten An-

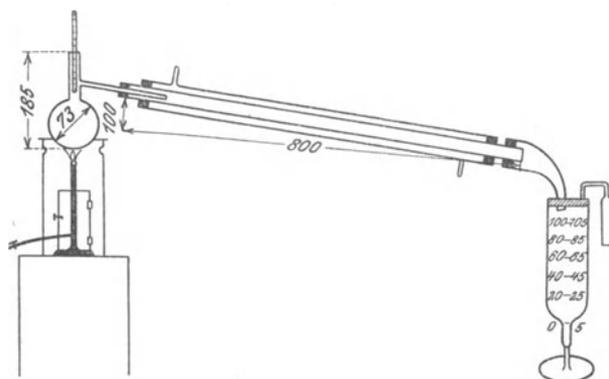


Fig. 3. Apparat zur Bestimmung der Siedekurve von Schwefelchlorür nach Frank und Marckwald.

forderungen, die für die Kautschukfabrikation an denselben gestellt werden müssen, sind das vollkommene Freisein von Feuchtigkeit und von Säure, sowie ein hoher Feinheitsgrad.

**Schwefelchlorür.** Um eine reguläre, kalte Vulkanisation zu erzielen, muß der verwendete Chlorschwefel möglichst rein sein. Ist Schwefelchlorid ( $\text{SCl}_2$ ) oder, was dasselbe sagen will, ein Überschuß von Chlor in ihm vorhanden, so erhält man rissige, spröde (verbrannte) Oberflächen, während freier Schwefel, der sich in unreiner Ware oft in großen Mengen findet, ein baldiges Ausblühen und Grauwerden der Kautschukflächen bewirkt. Immerhin ist der letztere weniger gefährlich, und kann ein überschüssiger Schwefelgehalt von 3 bis 5% noch geduldet werden. Die Analyse des Schwefelchlorürs wird nach den Angaben Webers folgendermaßen ausgeführt:

Eine kleine, gut schließende Flasche mit Schwefelchlorür wird gewogen, dann 20 bis 30 g daraus in eine etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllte Literflasche abgegossen und der Rest zurückgewogen. Die Literflasche wird nun mit aufgesetztem Stopfen so lange geschüttelt, bis keine öligen Tropfen mehr sichtbar sind, dann kurze Zeit auf dem kochenden

Wasserbad erhitzt, nunmehr für jedes Gramm zersetztes Chlorür 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und erkalten gelassen. Hierauf füllt man zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor gewichts- oder maßanalytisch. Aus dem Chlorgehalt wird der Gehalt an  $S_2Cl_2$  berechnet, ebenso ein etwaiger Überschuß an Schwefel oder Chlor (als  $SCL_2$ ).

Neben dieser umständlichen Arbeitsweise ist die Bestimmung der Siedekurve und des spez. Gewichtes allgemein inzwischen nach dem Vorschlage Frank-Marcwald (Gummizeitg. 28, 1580; 1914) eingeführt. Die Ausführung ist durch die Fig. 3 gekennzeichnet. In den Glaskolben wird aus der zugehörigen Pipette, die zum Ansaugen mit einem Gummiball versehen ist, das normale Maß = 105 ccm Schwefelchlorür eingetragen. Dann wird in normaler Weise destilliert.

Es wird gefordert, daß:

a) das spez. Gewicht bei 15° C im Pyknometer bestimmt 1,680 bis 1,690 betrage,

b) die Siedeskala längstens innerhalb 4° C 95 ccm Destillat aus 105 ccm Füllung ergibt, nachdem vorher maximal 5 ccm Vorlauf und Zersetzungsprodukte übergegangen sind.

**Goldschwefel.** Das technische Schwefelantimon (Goldschwefel) enthält stets mehr oder weniger große Mengen freien Schwefels. Selbst technisch reiner Goldschwefel enthält ca. 8% davon, da seine Bildung im Lauf der Herstellung nicht zu vermeiden ist. Außerdem verkaufen aber die Fabrikanten eine große Reihe von Sorten Goldschwefel, die sich durch die Menge des in ihnen enthaltenen freien Schwefels (8, 15, 20, 25 und mehr Proz.) unterscheiden, und deren Schwefelgehalt meist den Käufern garantiert wird. Das Verhältnis des an Antimon gebundenen Schwefels zum Metall wechselt in den Handelswaren sehr, wie folgende Analysen zeigen mögen.

	A	B	C	D	E	Reines Fabrikat, von Henriques dargestellt	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	2,85	—	0,60	1,56	—	—	—
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	15,45	3,38	6,55	14,33	—	—	—
Freier S. . . . .	17,10	8,55	11,06	24,00	40,06	8,10	8,80
Sb . . . . .	44,03	61,28	53,54	41,53	40,30	58,24	58,84
an Sb gebundener S . .	19,97	27,57	27,91	18,30	19,09	33,47	32,36
= Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> . . . . .	16,54	21,84	43,18	13,64	20,45	66,66	58,14
+ Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	47,46	67,01	38,27	46,19	38,94	25,05	33,06

Zur Bestimmung des freien Schwefels extrahiert man eine bei 50° C getrocknete, gewogene Probe im Soxhlet-Apparat 3 Stunden mit Schwefelkohlenstoff, trocknet den Rückstand im Trockenschrank bei 110°, nachdem zunächst der Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunstet ist, wägt und bestimmt den Schwefel aus der Differenz.

Trocknen und Extraktion erfolgt in einer Extraktionshülse (C. Schleicher & Schüll). Das Trocknen und die Wägungen werden in Wägeröhren mit eingeschliffenem Stopfen ausgeführt. Weiter verfährt man nach Jacobson (Chem.-Ztg. 32, 984; 1908).

Zur Ermittlung des Gesamtschwefels wird die Probe in einem Schälchen mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und die Säure verdampft; der Rückstand wird nochmals mit rauchender Salpetersäure vorsichtig erhitzt und wiederum zur Trockne eingedampft, dann wird mit heißem Wasser ausgezogen und die Schwefelsäure in normaler Weise mit Bariumchlorid gefällt.

Für Waren, die in der Nahrungsmittelbranche Verwendung finden sollen, ist auch eine Prüfung des Goldschwefels auf Arsen erforderlich. Zur Ausführung derselben werden etwa 0,5 g mit 5 ccm einer wässerigen gesättigten Lösung von Ammoncarbonat 2 Minuten hindurch bei 50 bis 60° ausgezogen. Das angesäuerte Filtrat darf dann nach sechsständigem Stehen keine gelbflockigen Ausscheidungen zeigen.

Zur Bestimmung des wirksamen Schwefels, das ist der lösliche und der außerdem bei der Vulkanisation zur Wirkung kommende, nicht vollkommen gebundene Schwefel, wird das Material auf dem Goochtiiegel wiederholt bei Zimmerwärme bis zur Gewichtskonstanz mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und getrocknet. Die Gewichtsabnahme ergibt den löslichen (freien) Schwefel. Der Rückstand wird dann im Trockenschrank 20 Minuten hindurch auf 150° C erwärmt und dann wieder bis zur Gewichtskonstanz mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen ist der außer dem direkt löslich (frei) vorhandenen noch wirksame, nur scheinbare gebundene Schwefel. Derselbe wirkt im Kautschuk zusammen mit dem freien Schwefel vulkanisierend.

Die Bestimmung des Antimons erfolgt als Antimontetroxyd zusammen mit den Mineralbestandteilen, indem das zuvor extrahierte Produkt mit rauchender Salpetersäure in bekannter Weise oxydiert, eingedampft und getrocknet wird. Der zur Wägung gebrachte Rückstand enthält das Tetroxyd und die Mineralbestandteile.

Zur Trennung und Bestimmung beider Gruppen verfährt man wie folgt:

Das Antimon wird nach dem Überschütten und Mischen mit Chlorammonium als Chlorid verflüchtigt und aus der Differenz der Wägungen bestimmt. Der Glührückstand sind die Verunreinigungen. Falls ein Teil des Calciums als Antimoniat oder Sulfantimoniat vorhanden ist, ergibt sich hierbei ein geringer Fehler, der durch die exakte Bestimmung der Mineralbestandteile korrigiert werden kann. Diese Bestimmung wird so vorgenommen, daß man die Substanz mit Salzsäure eindampft und dann mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert. Der Rückstand wird mit Salzsäure und etwas Weinsäure aufgenommen, von der unlöslichen Kieselsäure abfiltriert und im Filtrat das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man kann nun das Antimon zur Wägung bringen und bestimmt dann nach abermaligem Filtrieren Calcium und etwa weiter vorhandene Mineralbestandteile in bekannter Weise.

**Zinnober** (vgl. Bd. IV. Abschnitt „Anorganische Farbstoffe“). Der Zinnober ist das ausgiebigste und schönste Rot für die Gummimischungen. Er findet in weitem Maße Anwendung für die verschiedenartigsten Artikel. Er kommt in einer Reihe verschiedener Nuancen

in den Handel, die alle, soweit es sich um reelle Ware handelt, aus reinem Zinnober bestehen, der nur selten mit kleinen Mengen wasserunlöslicher Anilinfarbe gefärbt ist. Aus der Extraktion des Zinnobers mit Äther läßt sich der Gehalt an derartigem organischen Farbstoff bestimmen. Die Entscheidung über die Charakterisierung des Farbindividuums fällt in das Gebiet der Farbenchemie. Es scheinen meist Azofarbstoffe und Eosine zur Verwendung zu kommen. Jedenfalls sind aber derartige Verunreinigungen, die man direkt als Fälschungen bezeichnen muß, sehr selten. Zu prüfen ist häufig auf wasserlösliche Quecksilberverbindungen, zumal derartige rote Mischungen meist zu Waren gebraucht werden, die auch in der Genußmittelbranche Verwendung finden.

**Die Deckkraft der anorganischen Farbstoffe** erkennt man am besten durch Anreiben derselben mit Öl auf einer reinen und trockenen Glasscheibe. Die erzielten Mischungen müssen voll gefärbt und durchscheinend bis deckend sein.

An die nicht erwähnten organischen und anorganischen Füll- und Hilfsmittel werden keine besonderen Anforderungen gestellt.

Ihre Untersuchung ist in den verschiedenen einschlägigen Stellen dieses Werkes zu finden. Gleichmäßigste Mahlung, Trockenheit und Säurefreiheit ist immer zu beobachten.

### **C. Die analytischen Methoden der Untersuchung von Kautschukwaren und ihre Ausführung im einzelnen.**

Henriques war es, welcher zuerst die Kautschukanalyse mit den Hilfsmitteln logischer chemischer Erkenntnis angriff und ihr so Gestalt gab. Die grundlegenden und weiter die ausführenden Arbeiten finden sich in den Jahrgängen 1892 bis 1900 der Chemiker- und Gummizeitung. Den analytischen Arbeiten von Henriques reihen sich in erster Linie die von C. O. Weber an. Was weiter geschaffen wurde, geht in der Hauptsache von diesen grundlegenden Arbeiten aus. Das meiste Gute sind Verbesserungen und Vereinfachungen in den Feinheiten der Einzelausführungen.

Unter Berücksichtigung der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Eigenschaften des Kautschuks, der Verfestigungs-, Füll- und Verbilligungsmittel ist aus den Arbeiten der genannten Forscher und einigen neueren die im folgenden beschriebene Methode entwickelt worden, die es ermöglicht, die Zusammensetzung einer Kautschukware mit ziemlicher Sicherheit festzustellen. Da die mannigfachen Zusätze meist unrein und von verschiedenartiger Beschaffenheit sind, ist es in der Regel allerdings nicht möglich, diese Zusätze ihrer Art nach vollkommen festzulegen. Es können vielmehr nur ihre einzelnen Komponenten auf analytischem Wege ermittelt werden. Ferner ist es bisher nur in wenigen Fällen zugänglich, aus der chemischen Analyse sichere Schlüsse auf die Herkunft des Rohkautschuks zu ziehen. (Hinrichsens und Marcussons Vorschläge nach der Richtung hin siehe oben S. 1202 Anm.) Auch die Bestimmung von Rohkautschuk neben Re-

generatrkautschuk in vulkanisierten Waren ist oft nicht möglich. Die Erkennung von synthetischem Kautschuk hat heute kaum noch erhebliche praktische Bedeutung. Ist einmal in Vulkanisaten auf synthetischen Kautschuk zu prüfen, so verfährt man wie auf S. 1204 angegeben. Doch wird zweckmäßig erst mit Aceton extrahiert und dann in Anwesenheit von Calciumcarbonat ozonisiert, damit die Säuren zunächst abgesättigt werden und die entstehenden Aldehyde und Ketone nicht zum Verharzen bringen. Die Säuren werden dann durch Ansäuern und Ausäthern aus den Kalksalzen gewonnen (siehe u. a. Gummizeitung 1919, 1222). Die durchgreifende Interpretierung der Untersuchungsergebnisse ist mehr Erfahrungssache, die sich nicht allgemein in Worten wiedergeben läßt. Es soll am Ende dieser Gruppe das Allgemeinere hierüber darzustellen versucht werden.

## **Die Ausführungsweise der vorbereitenden und einzelnen Arbeiten.**

### **1. Herstellung eines Durchschnittsmusters.**

Bei der Fabrikation von Kautschukwaren wird, soweit es sich nicht um Herstellung von Reinkautschukartikeln handelt, zunächst der Rohkautschuk mit Schwefel und den übrigen Zusatzmitteln auf den sog. Mischwalzen zusammengeknetet. Dann folgt das Kalandrieren oder Lösen und dann die weitere Konfektionierung der Artikel. Diese Arbeitsweise macht es begreiflich, daß die technischen Artikel keineswegs immer ein in sich völlig homogenes Material darstellen. Soll die Analyse deshalb die durchschnittliche Zusammensetzung der Waren ergeben, so ist die sorgfältige Herstellung eines Durchschnittsmusters aus nicht zu kleinen Materialproben erste Bedingung. Hierfür führe man die letzteren, wenn irgend tunlich, in ein möglichst feines Pulver über. Weichgummiwaren werden zu diesem Zwecke in möglichst kleine Würfel von höchstens  $\frac{1}{2}$  mm zerschnitten. Hartgummiwaren werden mit einer Raspel zu einem feinen Pulver zerkleinert, das zur Entfernung etwaiger mechanisch hineingelangter Eisensplitterchen mit einem Magnet behandelt wird. Unvulkanisierte Waren werden auf der Walze möglichst dünn ausgezogen, evtl. nach dem Ausziehen noch zu dünnen Streifen zerschnitten.

### **2. Das Trocknen der Durchschnittsprobe.**

Das Trocknen der Proben ist eine Operation, welche beim Gang der Analyse sich oft wiederholt und auf die besondere Sorgfalt verwendet werden muß. Am besten ist es, die Muster in Porzellanschiffchen abzuwägen, solche zu mehreren in ein weites Glasrohr zu bringen und im Wasserstoff-, Stickstoff- oder Kohlendioxydstrom bei einer Temperatur von 80 bis 95° zu trocknen. Bei dieser Arbeitsweise ist keinerlei Zersetzung zu befürchten. Trocknet man im luftverdünnten Raum, so muß man die Vorsicht gebrauchen, vor dem Öffnen des Gefäßes ganz abkühlen zu lassen: will man besonders vorsichtig sein, so kann man anstatt Luft ein indifferentes Gas in das Gefäß hineinlassen. Letztere

Arbeitsweise ermöglicht zwar die Anwendung einer niedrigen Temperatur, hat aber sonst mancherlei Nachteile. Die vielfach verwendete Trocknung im Leuchtgasstrom ist zwar einfach, aber durchaus zu verwerfen, weil der Kautschuk in jedem Fall erhebliche Mengen der Kohlenwasserstoffe aus dem Gase zurückhält. Die Trocknung an der Luft im Trockenschrank bei 90 bis 96° C endlich hat den Nachteil, daß, besonders bei gefüllten, vulkanisierten Waren Oxydation des Kautschuks nicht ganz vermieden werden kann. Das letztere Verfahren hat aber die große Einfachheit für sich, und bei Übung und Aufmerksamkeit ist es durchaus genügend zuverlässig. Auch die Differenzmethode bei der Extraktion (vgl. S. 1201) ist wertvoll.

### 3. Aschenbestimmung und qualitative Analyse der mineralischen Bestandteile.

Der Aschengehalt wurde früher als wichtigste Konstante einer jeden Kautschukanalyse angesehen. Natürlich gibt er stets annähernde Werte für die Summe der vorhandenen anorganischen Bestandteile. Dennoch können sich recht erhebliche Differenzen ergeben, da bei der Veraschung Carbonate und Sulfate mehr oder weniger weit zersetzt, Oxyde geschwefelt werden und flüchtige Metallverbindungen entweichen. Die trotzdem bei beschwerten Waren stets auszuführende Veraschung kann daher nicht als maßgebend für die Menge der vorhandenen Mineralbestandteile angesehen werden; sie dient indessen einerseits zur Kontrolle der anorganischen Einzelbestimmungen, andererseits ist sie notwendig für den Fall der später zu besprechenden Berechnung des Faktisgehaltes nach Henriques. Zur Ausführung der Aschenbestimmung werden etwa 0,8 g der Durchschnittsprobe in einem flachen, außen unglasierten Porzellanschälchen von ca. 5 cm Durchmesser, unter Anwendung folgender Vorsichtsmaßregeln erhitzt. Asbest- oder Blechscheiben werden mit runden Ausschnitten von 3—4 cm Durchmesser versehen, und in diese die Schale hineingesetzt. Es wird nun mit kleiner Flamme langsam der Kautschuk und die organische Substanz wegsублимиert, ohne daß das Abziehende Feuer fängt. Es gelingt so in den meisten Fällen, nur mit geringer Rußabscheidung oder sogar meist gänzlich ohne eine solche, die organische Substanz zu verjagen. Wird in gewöhnlicher Weise die Veraschung ausgeführt, so entsteht stets in größeren Mengen Ruß, welcher erst durch längeres Glühen zu entfernen ist. Durch die im letzteren Falle erforderliche höhere Temperatur wird die Genauigkeit der Aschenbestimmung natürlich noch weiter herabgemindert und viel Zeit verloren. Bei sorgfältiger Ausführung dauert eine Aschenbestimmung nicht länger wie 10 bis 20 Minuten und erfordert nur mäßige Temperatur, bei der eine Zersetzung der Carbonate z. B. ziemlich weitgehend, wenn auch nicht ganz, vermieden werden kann. Die Asche wird dann gewogen und zur Ausführung der qualitativen Untersuchung nach dem üblichen Analysengang benutzt <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 802; 1899.

Bei unbeschwertem Kautschukwaren ergibt die Aschenbestimmung den annähernd genauen Gehalt an mineralischen Verunreinigungen, die selbst bei gut gewaschenen Rohkautschuken mehrere Zehntel Prozente, ja bei einzelnen Sorten mehrere Prozente zu betragen pflegen.

#### 4. Quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels usw.

Diese Bestimmungen sind gegen früher etwas vereinfacht, und geben wir dieselben in den bei uns und anderswo üblichen Ausführungsformen an. Nach unseren heutigen Erfahrungen empfehlen wir am meisten das einfache Verfahren b. Allerdings ist etwas mehr Aufmerksamkeit erforderlich wie bei a, dafür wird aber viel Zeit erspart.

a) Ca. 1 g der zerkleinerten Durchschnittsprobe wird in einem kleinen Philippsbecher mit Ausguß abgewogen und sofort mit 15 bis 20 ccm konzentrierter, reiner Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 und einem Tropfen Brom übergossen. Nach kurzem Stehen wird der Becher, welcher mit einem durchlochtem Uhrglas bedeckt ist, auf ein kaltes Wasserbad gesetzt und dieses langsam angewärmt. Die eintretende Reaktion ist in keinem Falle so stark, daß ein Spritzen stattfindet. Nach etwa 1 Stunde ist die Reaktion vorüber. Die Mischung wird noch heiß in eine außen unglasierte Aschenschale von ca. 5 cm Durchmesser hineingegossen und auf dem Wasserbade abgedampft. Man beläßt den kleinen Glasstab, an dem man die Mischung aus dem Becher in die Schale gegossen hat, während der ganzen später folgenden Behandlung in der Schale. Den Philippsbecher spült man mit konzentrierter oder rauchender Säure nach. Es ist empfehlenswert, nach Verjagung der angewendeten Salpetersäure, den Schalenrückstand noch zweimal mit je 3 ccm rauchender Salpetersäure zu behandeln. Ist derselbe hiernach bis zu zähester Sirupkonsistenz eingedickt, so löst man ihn in einigen Tropfen Alkohol und verrührt die Flüssigkeit in der Wärme leicht und sicher mit einem feinpulverigen Gemisch aus reiner Soda und Salpeter (5 : 3) zu einem gleichmäßigen Brei oder Pulver und überstreut die Mischung noch genügend mit dem Salzgemisch. Hiernach wird sorgfältig bei 120 bis 130° C getrocknet. Es folgt dann der zweite Teil der Operation, die Schmelze, die im Anfang sehr vorsichtig und unter ganz allmählicher Steigerung der Temperatur vorgenommen werden muß, um plötzliche Verpuffungen zu vermeiden. Man setzt hierzu das Schmelzschälchen etwa 5 cm über eine ganz kleine leuchtende Bunsenflamme, die dann langsam höher geschraubt wird, und überdeckt das Schälchen noch mit einem zweiten derselben Form (Hohlseite nach unten). War die vorausgegangene Trocknung nicht vollständig, so wischt man vom Deckschälchen von Zeit zu Zeit das etwa auftretende Wasser ab, damit nicht ein Tropfen zurückfällt und so eine plötzliche Reaktion herbeiführt. Tritt dennoch einmal eine Verpuffung ein, so bleiben weggeschleuderte Teilchen in der Deckschale, wo sie später für sich mit Soda-Salpeter geschmolzen werden. Unter normalen Verhältnissen aber schwärzt sich die Masse allmählich an den Rändern und kann dann kräftiger geschmolzen werden, während in der Deckschale sich nur braune,

schwefelfreie Destillationsprodukte ansammeln. Die Dauer der Schmelze, die man gegen Schluß, nach Abnahme der Deckschale, durch Rühren des mit der Tiegelzange gefaßten Glasstäbchens beschleunigt, beträgt  $1\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  Stunden.

Zu empfehlen ist es, die Schmelze in den Schalen nicht ganz kalt werden zu lassen, sondern sie über ganz kleiner Flamme mäßig abzukühlen und noch warm mit siedendem Wasser die Krusten zur Lösung zu bringen. Nachdem die Schälchen einige Male ausgespritzt sind, pflegen sie rein zu sein, und es gelingt sehr leicht, dem normalen Analysengange entsprechend, die Alkalisulfate von den Carbonaten und Oxyden der Metalle und Erden zu trennen. Diese letzteren, also der nicht in Lösung gehende Schaleninhalt, werden auf einem kleinen Filter gesammelt, und so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt.

Falls größere Mengen Kieselsäure vorhanden sind, worüber die qualitative Analyse der Asche bereits Auskunft gegeben hat, kann ein Teil derselben gelöst sein. Man dampft alsdann das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zur Trockne, macht die Kieselsäure in bekannter Weise unlöslich und filtriert ein zweites Mal. Im Filtrat befindet sich jetzt der gesamte Schwefel in Form von Schwefelsäure; er wird in üblicher Art als schwefelsaurer Baryt gefällt und bestimmt. Da ziemlich viel Nitrate zugegen sind, darf man nicht versäumen, das gefällte Baryumsulfat zur Entfernung von etwa mitgefallenem Baryumnitrat mit heißer Salzsäure auszuwaschen. Bei Hartgummiwaren oder bei Weichgummiwaren, die mit großen Mengen von Sulfaten beschwert sind, empfiehlt es sich, nur einen aliquoten Teil des Filtrates zur Schwefelbestimmung zu benutzen.

Auf den Filtern gesammelt hat man, wie bereits erwähnt, alle in den Kautschukwaren vorhandenen mineralischen Bestandteile in Form der Oxyde oder Carbonate, also in leicht löslichem Zustand<sup>1)</sup>. Man wäscht die Filter daher direkt mit heißer, verdünnter Salzsäure aus, wobei die Kieselsäure allein ungelöst zurückbleibt, und verwendet die salzsaure Lösung zur quantitativen Bestimmung der übrigen Metalloxyde nach den allgemein bekannten Methoden.

Einzig Quecksilberverbindungen würden bei dieser Art des Arbeitens verloren gehen. Da Zinnober in feineren roten Gummiwaren häufig vorkommt, so müßte man bei solchen zur Quecksilberbestimmung die Schmelze vermeiden. In derartigen Fällen wird nun, ebenso wie bei Gegenwart von Goldschwefel, die Bestimmung dieser Anteile in einer gesonderten Probe ausgeführt (siehe unter 14).

b) Ein anderes besonders zu empfehlendes Verfahren zur Schwefelbestimmung ist das folgende: Die etwa 0,5 bis 0,8 g betragende zerkleinerte Kautschukprobe wird in dem Aschenschälchen abgewogen

<sup>1)</sup> Sehr geringe Mengen Blei, Kalk und Antimon werden mitunter im alkalischen Filtrat der Schmelze gefunden. Ihre Vernachlässigung führt keine irgendwie ins Gewicht fallende Ungenauigkeit herbei, höchstens empfiehlt es sich, in der Mutterlauge von der Schwefelbestimmung in Lösung gegangenes Antimon mit  $H_2S$  zu fällen.

und mit 2 bis 3 ccm konzentrierter Salpetersäure 1 Stunde hindurch bei Zimmertemperatur unter dem Abzuge stehengelassen. Auch in diesem Fall fügt man zweckmäßig einen Tropfen Brom hinzu. Hiernach wird das Schälchen auf das kalte Wasserbad gesetzt und das letztere langsam angeheizt. Eine zu starke Reaktion ist kaum zu befürchten und bei sorgfältigem Innehalten obiger Vorschrift selbst bei Hartgummiwaren zu vermeiden. Ist die zunächst zugegebene Säure verjagt, so werden 5 ccm konzentrierter Salpetersäure hinzugefügt, und nun wird in allen Einzelheiten, wie oben beschrieben, weiter gearbeitet.

c) Schwefelbestimmung nach Rothe. Nach dieser Methode werden etwa 11 g Magnesiumnitrat in einem Rundkolben entwässert, dann fügt man 1 g des Kautschuks und 30 bis 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) hinzu.

Nachdem die Reaktion vorüber ist, wird  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden gekocht, dann läßt man die Salpetersäure auf der freien Flamme abrauchen, bis die Nitrate sich zu zerlegen beginnen. Nach Abkühlen werden nochmals 10 ccm Salpetersäure hinzugesetzt und wieder eine Viertelstunde gekocht. Dann wird erhitzt bis zur vollständigen Zersetzung. Der Zeitpunkt ist kenntlich dadurch, daß keine braunen nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Dann löst man event. unter Erwärmen in konzentrierter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser und fällt in üblicher Weise den Schwefel als Bariumsulfat (Untersuchungen des Niederl. Staatl. Kautschukprüfungsamtes Teil V, Sonderabdruck aus Kolloidchemische Beih. 12, 131, Hinrichsen und Memmler, Der Kautschuk und eine Prüfung, S. 140).

d) Erwähnt werden soll noch die Carius-Methode. Nach dieser werden 0,5 g bis maximal 1 g der Kautschukprobe in einem Wägeröhrchen abgewogen und in ein Einschmelzrohr gebracht, das vorher mit 3 bis 5 ccm rauchender Salpetersäure beschickt worden ist. Das zugeschmolzene Rohr wird durch ein Schutzrohr gesichert und nunmehr die Salpetersäure zur Kautschukprobe fließen gelassen. Bei vorsichtigem Experimentieren ist das Verfahren brauchbar. Bei sehr niedrig vulkanisierten und faktishaltigen Produkten können leicht erhebliche Explosionen auftreten. Die nach beendetem Aufschluß aus dem Rohr gespülte Masse kann jedoch nicht direkt zur Schwefelsäurebestimmung verwendet werden, weil in ihr Metalle und Erden, soweit sie als Sulfate vorhanden waren, nicht aufgeschlossen sind und, soweit sie als Oxyde zugegen waren, in Lösung gingen oder in Sulfate übergeführt wurden. Die gesamte Menge wird daher im Schälchen zur Trockne gedampft und mit Soda-Pottasche-Gemisch in bekannter Weise durch Glühen aufgeschlossen. Die Schmelze wird behandelt wie die unter 4 a) erhaltene und dient zur Bestimmung der mineralischen Anteile und des Schwefels als Schwefelsäure.

e) Endlich soll noch auf das sog. v. Koneksche Rapidverfahren hingewiesen werden, welches darauf beruht, daß die Kautschukprobe in einem Natriumsuperoxydzündsatz zersetzt wird. Die genaue Beschreibung des Verfahrens würde zu weit führen und soll es genügen, auf die Arbeit von Alexander (Gummi-Ztg. 18, 729 ff.; 1904) zu

verweisen, in der speziell auch die von Pennock und Morton angegebene titrimetrische Methode zur Bestimmung des Schwefels empfohlen und beschrieben wird.

### 5. Bestimmung des Chlors.

Chlor ist in Kautschukwaren lediglich in organischer Bindung vorhanden. Zur quantitativen Chlorbestimmung wird die Substanz (1 g) vorsichtig mit Soda-Salpeter-Gemisch verschmolzen. Ein Verlust an Halogen ist dabei nicht zu befürchten. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtriert, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Überschuß von Silbernitrat versetzt und nun entweder dieser Überschuß nach Volhard mit  $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung zurücktitriert oder aber das ausgefällte Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Man überzeuge sich vorher stets, daß das angewendete Soda-Salpeter-Gemisch nicht nur chlorid-, sondern auch chloratfrei ist, daß also eine Probe desselben auch nach längerem Schmelzen keine Chlorreaktion zeigt.

Aus der Chlorbestimmung kann nachstehendes gefolgert werden:

Bei unvulkanisierten Waren weist ein Chlorgehalt auf die Anwesenheit von weißem Faktis hin. Da dieser im allgemeinen 6 bis 8% Chlor enthält, läßt sich der ungefähre Faktisgehalt schon aus der gefundenen Chlormenge annähernd berechnen. Bei heiß vulkanisierten Waren deutet ein Chlorgehalt ebenfalls auf weißen Faktis hin; denn Chloride kommen in den Kautschukwaren nicht vor. Wie aber bereits erwähnt, kann bei der Heißluftvulkanisation ein Teil des Chlors der Surrogate verlorengehen, so daß die dann noch vorhandene Menge nicht auf die Größe des Faktisgehaltes schließen läßt. Bei kalt vulkanisierten, surrogatfreien Waren ergibt sich aus dem Chlorgehalt die Menge des chemisch gebundenen Chlorschwefels, da dieser sich, wie oben dargelegt ist, dem Kautschukmolekül glatt addiert. Sind zugleich in diesen Waren Surrogate nachgewiesen, so kann ein Teil des Chlors dem weißen Faktis angehören. In diesem Falle sind ebenfalls Chlor und Schwefel in etwa äquivalenter Menge vorhanden, während bei Anwesenheit von braunem Faktis wesentlich mehr Schwefel als Chlor vorhanden sein würde. In kalt vulkanisierten Mischungen von Kautschuk und weißem Faktis kann man aus dem Gehalt an mit Kautschuk gebundenem Schwefel annähernd den Chlorgehalt berechnen, der auf das Vulkanisierungsmittel entfällt. Der Rest des Gesamtchlorgehaltes gehört dem Faktis an.

### 6. Bestimmung des an Metalle gebundenen Schwefels.

Die Bestimmung des in Form von Sulfiden oder Sulfaten an Füllmittel gebundenen Schwefels erfolgt zweckmäßig in den nach der Methode Frank-Marckwald (siehe S. 1224) isolierten Mineralbestandteilen.

### 7. Bestimmung der Carbonate.

Die früher angewandte Bestimmung der Carbonate in der Kautschukware selbst kann heute als veraltete angesprochen werden. Sie wird gleichfalls durch die Bestimmung der Kohlensäure in den isolierten

Mineralbestandteilen ersetzt. Da häufig dieselbe in Gegenwart von Sulfiden zu erfolgen hat, so sind die Mineralbestandteile vor dem Zufluß der Säure mit einer Lösung von Kupfersulfat zu überschichten.

### 8. Direkte Bestimmung der Mineralbestandteile und Füllstoffe mit Ausnahme der in Aceton (vgl. 9) löslichen und des Faktis.

a) Methode Frank-Marckwald (Gummi-Ztg. 22, 134; 1908).

Arbeitsweise: Die zu untersuchende Probe wird in üblicher Weise zerkleinert und mit Aceton quantitativ extrahiert. Vom ungelösten Rückstand wird je höchstens 1 g mit 30 ccm Xylol in den für den Zweck besonders konstruierten, weiten, starken Reagensgläsern mit eingeschlifften Glasstopfen übergossen. Diese werden zunächst mit einem dünnen weichen Draht verschlossen und dann in einem Gestell (gleichzeitig 4 bis 6 Proben) in einen Autoklaven eingesetzt. Der Autoklav ist vorher mit einer genügenden Menge Xylol als Heizflüssigkeit beschickt; diese Menge muß ausreichend sein, um jede Überhitzung des Apparates zu vermeiden. Man füllt so, daß der mit den Einsätzen versehene Autoklav etwa zu  $\frac{1}{3}$  mit Flüssigkeit gefüllt ist. Dann wird geschlossen und nun langsam in etwa 1 Stunde auf 15 Atm. angeheizt. Es ist dann leicht, die Beheizung so zu regulieren, daß der Druck zwischen 15 und 18 Atm. sich 3 bis 4 Stunden hindurch gleichmäßig erhält. 3 Stunden Reaktionsdauer genügen im allgemeinen. Bei sehr kernigen Kautschukproben ist es sicherer und auf keinen Fall nachteilig, den Versuch 4 Stunden in Reaktion zu lassen. Dann läßt man abkühlen und öffnet. Die Lösungen werden etwa zur Hälfte und bis zum nötigen Gleichgewicht der Gläschen mit Xylol aufgefüllt und in einer hierfür konstruierten Zentrifuge (gebaut von der Firma Collatz & Co., Berlin N, Kesselstr. 9, System Frank-Marckwald) geschleudert. Die Zentrifugierung ist im allgemeinen nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde beendet. In einzelnen Fällen, besonders bei Anwesenheit von Zinksalzen ist  $\frac{1}{2}$  Stunde etwa erforderlich. Die Xylollösung läßt sich nun völlig von dem Rückstand (Mineralbestandteile, Ruß, Koks usw.) abgießen. Nachdem dieses geschehen, wird der Rückstand mittels eines Glasstabes mit Äther aufgerührt, dann mit Äther etwa zur Hälfte aufgefüllt und wieder geschleudert. Man verfährt dann in gleicher Weise, indem man die Ätherschicht von den fest am Boden sitzenden Bestandteilen abgießt, diese am besten durch Eintauchen in heißes Wasser von der Hauptmenge der Ätherreste befreit und schließlich im Trockenkasten bei 100° C trocknet. Nur bei roten Waren, bei denen die Vorprüfung die Anwesenheit von Zinnober ergeben hat, ist das Verfahren wegen der Einwirkung des Quecksilbers auf den Autoklav nicht anwendbar. Die evtl. Alkoholfällung wird durch Äther vollkommen wieder gelöst. Der Rückstand ist meist ein trockenes, staubiges Pulver von grauer, schwarzer oder mehr oder weniger weißer Farbe. Es enthält die mineralischen Bestandteile und in Lösungsmitteln unlösliche organische Bestandteile, wie Ruß, Koksrückstand aus Pech usw. Nach der Wägung wird am besten eine ganze Probe zur Gesamtschwefelbestimmung benutzt und eine zweite zur quantitativen Bestimmung der anorganischen Substanzen, Carbonate,

Sulfide und der ungelösten organischen und verbrennlichen Substanzen verwandt. Alle Einzelheiten dieser Arbeiten können im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt und brauchen an dieser Stelle nicht behandelt zu werden. Der Arbeitsweg aber sei kurz skizziert. Die trockene, gewogene Substanz wird erst mit verdünnter und dann mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme behandelt, um alle Carbonate, die löslichen Sulfide usw. zu entfernen; dann wird dieselbe ausgewaschen, getrocknet und wieder gewogen. (Differenz: in Säure lösliche Anteile, die der Art und Menge nach im Filtrat bestimmt werden können.) Nun wird verascht. Der erhaltene Glühverlust gibt die tatsächlich vorhanden gewesene, verbrennbare organische Substanz an. Die bleibenden Mineralbestandteile werden nun in bekannter Weise im einzelnen quantitativ bestimmt. Die Interpretation der so erhaltenen analytischen Daten im Rückstande ist bei Kenntnis der Materie relativ einfach.

b) Hinrichsen-Manasse (Chem.-Ztg. 33, 735; 1909) sind dem zu a) zitierten Wege gefolgt und haben versucht, die Autoklavenbehandlung zu umgehen, indem sie eine Petrolfraktion von 230 bis 260° C zur Lösung verwendeten, welche also beim Sieden der Temperatur des auf 15 Atm. erhitzten Xylols in der Wärmewirkung entspricht. Leider ist dieses Verfahren bisher nicht mit genügendem Erfolg durchführbar gewesen. Ihre Arbeitsweise wurde von Frank-Marcwald (Gummi-Ztg. 1909, Nr. 48 und Chem.-Ztg. 33, 812; 1909) bis zu einem gewissen Grade für manche Mischungen verwendbar gemacht. Von dieser Seite wurde neben der sich in manchen Fällen als gutes Lösungsmittel erweisenden Petrolfraktion auch das Paraffinöl vom spez. Gew. 0,86 für diese Zwecke empfohlen.

Die geänderte Arbeitsweise ist die folgende:

Der zerschnittene, extrahierte Kautschuk wird mit 25 ccm der Petrolfraktion, besser mit Paraffinöl (spez. Gew. 0,86) 15 Minuten bis 6 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen werden 50 bis 100 ccm Petroläther, Benzin oder Äther hinzugegeben, nicht aber Benzol. Die Flüssigkeiten klären sich meist schnell und können, bei Verwendung der genannten Verdünnungsmittel, nach 2 bis längstens 10 Stunden filtriert werden. Bei Anwendung von Benzol (Hinrichsen) ist zum vollkommenen Absetzen und zur Erlangung einer klaren Filtration manchmal ein Monat nicht genügend. Man kann dem Nachteil häufig auch hier durch Zentrifugieren abhelfen, doch ist z. B. Goldschwefel bei Zusatz von Benzol nicht quantitativ aus dieser kolloidalen Verteilung zur Abscheidung zu bringen. Nach dem Filtrieren wird der auf dem Filter verbleibende Rückstand sorgfältig mit dem angewendeten Verdünnungsmittel ausgewaschen und dann zusammen mit dem zur Kochung verwendeten und gleichfalls vorher gewogenen Glase getrocknet und gewogen. Die Summe der erhaltenen Gewichtszunahmen ist der Gesamtrückstand. Am besten arbeitet man auch bei dieser Methode von vornherein durch Zentrifugieren, wie umstehend beschrieben wurde. Der Rückstand wird dann, je nachdem welche Mineralbestandteile die qualitative Analyse ergeben hat, entweder mit Schwefelammon ausgewaschen, um Antimonverbindungen zu entfernen und dann erst mit mehr oder weniger verdünnter, warmer

Salzsäure oder eben gleich mit der warmen Säure behandelt. Hierbei wird dafür gesorgt, daß quantitativ aus dem Kochgefäß alle Rückstände heraus und auf das Filter oder in einen Gooch-Tiegel gebracht werden. Nach dieser Behandlung, und, nachdem alle Säure sicher aus dem Rückstande ausgewaschen ist, wird von neuem getrocknet und wieder gewogen. Es sind nun alle diejenigen Substanzen entfernt, welche bei dem Glühen bzw. Verbrennen des Rückstandes sich noch zersetzen oder verflüchtigen können. Nun kann der Tiegelinhalt bzw. das Filter verascht werden; die Differenz zwischen dem so erhaltenen Glührückstand und der vorhergegangenen Wägung ist dann Ruß und organische Substanz. Eine direkte Rußbestimmung ist auf diesem Wege natürlich nicht möglich.

### 9. Die Extraktion der Muster mit Lösungsmitteln.

Eine der am häufigsten wiederkehrenden Arbeiten ist die Extraktion der Probe mit organischen Lösungsmitteln. Die Ausführung geschieht bei Verwendung einheitlich siedender Lösungsmittel im Zuntz-, sonst im Soxhlet-Extraktionsapparat. Kurzhalsige Soxhlet-Siedegefäße und Extraktionsapparate sind mit Glasschliffen zu verwenden, um zu vermeiden, daß Extraktionsprodukte des Korkes in die Extrakte gelangen. Es werden zweckmäßig 6 solcher Apparate an einer Kühlerbatterie vereinigt, wie es die nebenstehende Skizze zeigt (Fig. 4)<sup>1)</sup>.

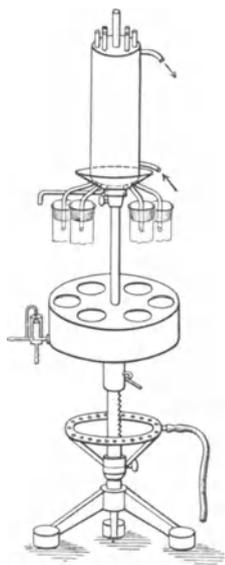


Fig. 4.  
Extraktionsapparat.

Pulverig zerkleinertes Material wird in eine Soxhlet-Hülse gebracht, die mit einem Wattestopfen verschlossen wird, in schmale Streifen geschnittenen auf Batist, wie auf S. 1201 skizziert, ausgebreitet und der zusammengefaltete Stoff über einen Glasstab aufgerollt. Die Extraktionen dauern 8 Stunden, und die Beendigung derselben wird durch Verdampfung einer kleinen Probe Flüssigkeit aus dem Extraktor kontrolliert. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. Die Bestimmung kann durch Wägung des getrockneten Extraktionsrückstandes kontrolliert werden. Die Differenz zwischen 1 g der beiden so erhaltenen Wägungen und dem angewandten Gewicht ist die Feuchtigkeit.

### 10. Die Behandlung des Musters mit alkoholischem Kali (Faktisbestimmung).

Aus den beschriebenen Eigenschaften des Faktis ergibt sich, daß seine Bestimmung in der Kautschukware bzw. Mischung durch Behandlung mit alkoholischem Kali erfolgen muß. Etwa 5 g des rohen oder besser des bereits mit Aceton extrahierten Musters werden mit 25 ccm halbnormaler alkoholischer Alkalilauge 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wozu

<sup>1)</sup> Eine andere sehr nette Apparateanordnung ist die von Schidrowitz, bei welcher alle Verbindungen durch Quecksilberverschlüsse hergestellt werden.

am besten gleichfalls ein Philippsbecher verwendet wird. Der von dem Lösungsmittel durch Abdestillieren getrennte Rückstand wird vollkommen vom Alkohol befreit, mit siedendem Wasser ausgekocht und bis zur Entfernung des Faktis, d. i. bis zur neutralen Reaktion in einem Porzellanmörser mit siedendem Wasser ausgepreßt. Der nicht mehr alkalisch reagierende Rückstand wird auf gewogenem Uhrglas oder im Wägegläschen zur Konstanz getrocknet. Die Differenz zwischen den Wägungen vor und nach der Alkalibehandlung ist die als verseifbare Substanz einzusetzende Zahl.

Wird zur Verseifung ein frisches Muster angewendet, so wird aus demselben bei dieser Behandlung alles entfernt, was verseifbar und als Seife bzw. Salz in Wasser löslich ist, und die Summe aller verseifbaren Anteile wird als Faktisgruppe zur Wägung gebracht. (Es gehören hierhin der wirkliche Faktis, die oxydierten Öle, freie fette Öle, Harzsäuren bzw. Spaltungsprodukte der Harze und ein Teil des freien Schwefels.) Bei Verwendung eines vorher mit Aceton behandelten Musters sind die Anteile schon geschieden, und man erhält in Lösung nur die Seifen des gesättigt geschwefelten Faktis und des oxydierten Öles, da die anderen Anteile bereits in Aceton gelöst worden sind. In keinem Fall findet man also die Menge des wirklich verwendeten Faktis und muß daher, besonders bei Anwendung der Verseifung auf das Rohmuster, eine Berechnung des Faktisgehaltes eintreten lassen. Eine solche ist durch experimentelle Vergleiche von Henriques festgelegt und bei derselben alles Nötige berücksichtigt. Hierzu gehört auch die Einwirkung der Lauge und des Waschwassers auf die anorganischen Beschwerungsmittel. Es werden z. B. Goldschwefel, Zinkoxyd und andere Substanzen durch dieselbe verändert oder gelöst.

In Berücksichtigung des Vorstehenden ist es häufig zweckmäßig, die Fettsäuren direkt zu bestimmen. Man verfährt dann derart, daß man die vereinigten wäßrigen Filtrate mit Salzsäure ansäuert und ausäthert. Die Ätherlösung wird dann, evtl. nach vorhergehendem Filtrieren, aus einem gewogenen Kölbchen abdestilliert und der bei 100° getrocknete Extrakt bestimmt. Beim Behandeln desselben mit verdünntem Alkohol sind die Fettsäuren glatt löslich, während evtl. vorhandene Anteile zersetzten Kautschuks unlöslich bleiben.

#### 10a) Bestimmung des Faktis in unvulkanisierten Mischungen.

Bei unvulkanisierten Mischungen greift das alkoholische Kali nur äußerlich an. Es muß daher der Behandlung mit Alkali eine Quellung des Materials vorausgehen. Zu diesem Zweck verfährt man wie folgt:

5 g der Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Benzol übergossen, nach dem Quellenlassen 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen. Die Masse hat sich jetzt in einen dicken Kautschukleim verwandelt, der dem Angriff des Alkali kein Hindernis mehr entgegengesetzt. Sie wird am nächsten Morgen wieder zum Sieden erwärmt, dann werden ihr 25 ccm gleichfalls zum Sieden erhitztes alkoholisches  $\frac{n}{2}$ -Alkali zu-

gesetzt und 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Danach werden der Alkohol und das Benzol völlig abdestilliert. Aus der zurückbleibenden Masse wird die gebildete Seife, wie üblich, durch Kochen und Kneten mit heißem Wasser ausgewaschen.

### 10b) Modifikation der Faktisbestimmung.

Bei an mineralischen Füllstoffen reichen und faktisarmen Kautschukwaren birgt der vorher geschilderte Analysengang immerhin einige Unsicherheiten in sich. Einesteils ist die Gesamtabnahme durch Alkali eine verhältnismäßig so geringe, daß kleine Versuchsfehler übermäßig ins Gewicht fallen, andererseits ergibt die Differenz der Bestimmung der Mineralbestandteile in der ursprünglichen und in der extrahierten Substanz nicht immer ganz zuverlässige Zahlen. Um die mögliche Fehlerquelle zu umgehen, empfiehlt es sich, bei an Mineralbestandteilen reichen Waren folgende Vorbehandlung einzuschalten.

5 g Substanz werden mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, abfiltriert und die Operation so oft wiederholt, wie noch anorganische Anteile in Lösung gehen. Schließlich wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Erst die so von der Hauptmenge der löslichen anorganischen Bestandteile befreite und getrocknete Substanz wird dann mit alkoholischem Alkali weiterbehandelt. In ihr ist jetzt der Gehalt an Surrogaten bedeutend angereichert, und es ist nicht zu befürchten, daß die Alkalibehandlung den noch bleibenden Aschengehalt weiter modifiziert.

### 11. Bestimmung von Ruß, organischen, bisher nicht genannten Füllmitteln usw.

Zur Bestimmung der obenstehenden, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen organischen Füllstoffe wurden früher Lösungsmittel, Nitrobenzol, Nitronaphthalin, Anilin usw. verwandt. Das Verfahren ist jetzt jedoch vollkommen verlassen und soll daher hier nicht mehr näher beschrieben werden.

Man arbeitet jetzt fast allgemein nach der von Frank und Marckwald angegebenen, unter 8a beschriebenen Aufschlußmethode im Autoklaven. Evtl. kann auch die unter 8b angeführte Methode Hinrichsen-Manasse mit der Modifikation der Verfasser angewandt werden, die auf dem Kochen mit einer Petrolfraktion 230 bis 260° oder Paraffinöl vom spezifischen Gewicht 0,86 beruht.

### 12. Die Bestimmung der nicht acet unlöslichen Harze in Hartgummiwaren.

Für Hartgummiwaren kommt noch eine Anzahl von Hartharzen zur Verwendung, die in Aceton nicht oder nur teilweise löslich sind. Für die Lösung dieser schlägt Weber (The Chemistry of India Rubber, London, Charles Griffin & Co., 1902) Epichlorhydrin vor.

Er gibt folgende Löslichkeitstabelle (S. 1229).

Es wird, um auch diese Substanzen von Kautschuk und den mineralischen Bestandteilen zu trennen, nach der Extraktion mit Aceton auch mit Epichlorhydrin extrahiert.

	in Aceton	in Epichlorhydrin
Kopal . . . . .	teilweise löslich	löslich
Dammar . . . . .	teilweise löslich	löslich
Mastix . . . . .	teilweise löslich	löslich
Sandarak . . . . .	löslich	teilweise löslich
Schellack . . . . .	unlöslich	löslich

### 13. Bestimmung der Teer-, Asphalt- usw. Zusätze.

Dieselben können angenähert durch Extraktion mit Pyridin bestimmt werden. Pyridin löst aber auch Kautschuk (Ditmar), und es darf daher nur kurze Zeit extrahiert werden (Herbst). Auch darf nicht übersehen werden, daß schon in Aceton ein Teil der Teer-, Asphalt- usw. Bestandteile löslich ist. Mehr Anhalt über die zugesetzte Substanz gibt die Art und Menge des evtl. aufgefundenen Kohlenstoffes. Auf Sicherheit kann keine der bekannten Teer- usw. Bestimmungsmethoden Anspruch machen. In manchen Fällen ist Essigäther zur Nachextraktion zu empfehlen.

### 14. Direkte Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in Kautschukmischungen<sup>1)</sup>.

Zur Bestimmung des Quecksilbers und Antimons in Kautschukwaren wurde folgender Weg als gangbar, einfach und schnell in der Ausführung gefunden: 0,5 g der Hart- oder Weichkautschukprobe werden, mehr oder weniger zerkleinert, mit 10 g Ammonpersulfat in einen Rundkolben von 100 bis 150 ccm Inhalt gebracht und mit 10 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) übergossen. Sogleich beginnt in der Kälte die Einwirkung der Salpetersäure, die dann die Reaktion des Persulfates mit einleitet. Nach kurzer Zeit, meist nach wenigen Minuten, ist die Hauptreaktion vorüber; sie muß nun durch mäßiges Erhitzen auf dem Sandbade weitergeführt werden, bis die lebhaft Gasentwicklung abgeschlossen ist. Dies ist nach 15 bis 20 Minuten sicher der Fall. Es zeigt sich aber häufig, daß noch rote Mineralteilchen in der Flüssigkeit treiben, und es kommt auch, wenn auch nur selten, vor, daß noch organische Substanz kohleartig vorhanden ist. Um in solchen Fällen die Reaktion durchzuführen, ist es erforderlich, im Verlauf von weiteren 10 bis 15 Minuten, noch 2 bis 3 g Ammonpersulfat in Form der üblichen Kryställchen einzeln in das Reaktionsgemisch einzutragen, wobei die Reaktion dann nicht zu lebhaft verläuft. Nachdem hierbei höchstens 3 g verbraucht worden sind, ist sicher die Oxydation vollendet, und meist auch die Salpetersäure bereits abgeraucht. Andernfalls erhitzt man zu diesem Zwecke noch kurze Zeit, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen und die Schmelze wasserklar ist. Zu starkes und langes Erhitzen ist entschieden zu vermeiden, da es zur Bildung unlöslicher Verbindungen führen kann. Die ganze Arbeit ist in längsten einer Stunde, auch bei den beständigsten Gummimischungen, vollendet. Die Masse erstarrt zu einem weißen Kuchen, der sich leicht in warmem Wasser, evtl.

<sup>1)</sup> Frank-Birkner, Gummi-Ztg. 24, Nr. 17.

unter Zusatz von etwas Salzsäure, auflöst. Am besten wird nicht das vollkommene Erstarren abgewartet, sondern es werden, sobald die ersten Kryställchen anschießen, also die Abkühlung weit genug gediehen ist, 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und nach der Lösung warmes Wasser zugegeben. In jedem Falle löst sich bei richtiger Arbeit alles bis auf die in Säuren unlöslichen Mineralbestandteile der Mischung. Von diesen wird abfiltriert, dann reichlich verdünnt und in üblicher Weise die Bestimmung als Sulfid bzw. Oxyd zu Ende geführt. Für technische Zwecke genügt es meist, Quecksilber und Antimon zusammen als Sulfide zu fällen, quantitativ von Schwefel zu befreien und zusammen zu wiegen und dann das Antimon durch Polysulfid herauszulösen und das Quecksilbersulfid, nachdem wieder der Schwefel herausgezogen wurde, zurückzuwiegen. (Für genaue Bestimmungen ist dies natürlich nicht zugänglich.)

### 15. Direkte Bestimmung von Rohkautschuk in Regeneraten, unvulkanisierten Mischungen und It-Platten.

Die zu untersuchende Probe wird zerkleinert und mit Xylol übergossen. Die Mischung wird unter wiederholtem Umrühren mit einem Glasstabe 24 Stunden hindurch quellen gelassen, dann wird entsprechend verdünnt, so daß eine zentrifugierbare Mischung erhalten wird. Die Arbeitsausführung verläuft dann weiter durch Zentrifugieren usw., wie unter Nr. 8, S. 1224 angegeben. Der nichtgelöste Rückstand enthält die Stoffe, die nicht Rohkautschuk, Mineralöl usw. sind. Die Trennung der in Lösung gegangenen Anteile geschieht nach den angegebenen Methoden.

### Die Ausführung der Gesamtanalyse.

Nachdem im vorhergehenden die Eigenschaften und die aus denselben sich ergebenden Bestimmungsmethoden für die einzelnen in den Kautschukwaren vorkommenden Substanzen beschrieben sind, sollen im nachfolgenden der Gang der Analyse, Einzelheiten der Ausführung derselben und eine Anleitung zur Interpretation der gefundenen Werte erörtert werden.

Der Analysengang beruht darauf, daß die Mischungen durch Solventien oder chemische Umsetzungen in verschiedene Gruppen zerlegt werden. Er läßt sich daher am klarsten in Tabellen übersehen. Dieselben können von verschiedenen Gesichtspunkten aus geordnet werden. Die erste der folgenden Tabellen zeigt unseren heutigen Arbeitsgang, die zweite stellen wir nach den Angaben von Henriques zusammen. Die weiteren sind in den Grundzügen die von Weber aufgestellten Tafeln. In diese brachten wir die Daten mit hinein, die sich aus der Anwendung der Methoden auf der Grundlage der weiteren Arbeiten ergeben haben.

**Tabelle I** entspricht den Grundzügen der Arbeitsweise, wie sie sich am einfachsten aus den vorher beschriebenen Eigenschaften der Zusatzstoffe usw. ergibt.

Tabelle I.  
Zusammenstellung des Analysenganges (für fast alle Fälle anwendbar, bei Weich- und Hartkautschukwaren).

1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert (S. 1226)		2. Behandeln mit a/kohol. Kali (S. 1226)		3. Behandeln mit Xylol im Autoklaven (S. 1224)		4. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial
A. Extrakt:		C. Extrakt:		D. Rückstand:		Wasser
Gesamte Menge des freien Schwefels	Weißer Faktis } daran gebundenes Chlor	Kautschuksubstanz, daran gebundener Schwefel		F. Rückstand:		Asche (wird zur qualitativen Untersuchung verwendet)
Harzsubstanz des Kautschuks	Brauner Faktis } und Schwefel	Mineralbestandteile, soweit nicht mit alkohol. Kali zersetzbar und löslich		Füllstoffe		Gesamt-Schwefel
Zersetzte Kautschuksubstanz	Oxydierte fette Öle			Ruß, Graphit, Mehl, Cellulose usw.		Gesamt-Chlor
Partiell geschwefelte Faktis-Anteile	Chlor, welches an Kautschuk gebunden war			Alle Mineralfüllmittel		Goldschwefel
Fremde Harze	Teil des Zinkoxydes und Goldschwefels			Carbonate } un-		Zinnober
Mineralöle	Verseifbare, nicht in Aceton lösliche fremde Harze			Sulfide } zersetzt		Sulfid-Schwefel
Feste Kohlenwasserstoffe				Eiweißsubstanz aus Kautschuk (meist teilweise zersetzt)		
Flüssige Kohlenwasserstoffe				(Zinnober enthalten die Mischungen dürfen nur im zugeschmolzenen Glase mit Xylol behandelt werden wegen der Flüchtigkeit der Quecksilberverbindung — Schädigung des Autoklaven —)		
Freie fette Öle				E. Lösung:		
Wachs				Kautschuksubstanz mit daran gebundenem Schwefel		
Lanolin				Faktis		
Lösliche Anteile von Teeren, Pechen u. Asphalten				Fremde Harze		
Organische Farben						
Feuchtigkeit (indirekte Bestimmung)						

Tabelle II.  
Zusammenfassung des Analyseanges nach den Angaben von Henriques.

1. Ausgangsmaterial wird mit alkoholischem Alkali behandelt (Seite 1226)	2. Extraktion mit Aceton (S. 1226)		3. Ausgangsmaterial mit Nitrobenzol kochen <sup>1)</sup>	4. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial		
<p><i>A. Extrakt:</i> Weißer Faktis, daran gebunden Schwefel und Chlor Brauner Faktis, daran gebunden Schwefel und Chlor Oxydiertes fettes Öl Wachs Freie fette Öle Freier Schwefel (zum größten Teil) Kautschukharz (ein Teil des vorhandenen) Kolophonium Harzöl (soweit verseifbar) Chlor aus Kautschuk (Hauptteil) (Etwas von den löslich gemachten Mineralbestandteilen)</p>	<p><i>B. Rückstand:</i> 2. Extraktion mit Aceton (S. 1226)</p>	<p><i>C. Extrakt:</i> Kautschukharz, Rest Fremde Harze " " Harzöl " " Freier Schwefel " " Mineralöle Paraffin-Kohlenwasserstoffe usw. (aus Faktis- und aus Kautschukmischung) Organ. Farbstoffe</p>	<p><i>D. Rückstand:</i> Kautschuksubstanz, daran gebunden Schwefel und Chlor Mineralbestandteile Bisher nicht genannte Füllstoffe Gesamt-Rückstand zur Bestimmung von: Asche Schwefel in derselben Schwefel im ges. Rückstand</p>	<p><i>E. Lösung:</i> Kautschuk, daran gebunden Schwefel u. Chlor Pech Asphalt Harze Mineralöl Fettes Öl Faktis usw., lösliche organische Füllstoffe</p>	<p><i>F. Rückstand:</i> Ruß, Graphit Koke aus Pech Cellulose Stärke usw. Mineralische Bestandteile Im Rückstand wird bestimmt: Kohlensäure Als Sulfid gebundener Schwefel Organische Bestandteile usw.</p>	<p>Wasser Asche und darin qualitat. Untersuchung der mineralischen Beimengungen Ges. Schwefel mit gleichzeitiger Quantitat. Bestimmung der meisten anorganischen Bestandteile Gesamt-Chlor Goldschwefel und Zinnober</p>

<sup>1)</sup> Alte Methode, nur der Vollständigkeit halber belassen.

Tabelle III.  
 Analysengang von C. O. Weber. (Nach The Chemistry of India Rubber S. 255)<sup>1)</sup>.

1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert (S. 1226)		3. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial
<p><i>A. Extrakt:</i></p> <p>Gesamte Mengedesfreien Schwefels                      Harzsubstanz aus Kautschuk                      Fremde Harze                      Harzöl                      Mineralöl                      Feste Kohlenwasserstoffe                      Flüssige Kohlenwasserstoffe                      Freie fette Öle                      Partiiell gechwefelte Faktis - An-                      teile                      Wachs                      Lösliche Anteile von Teeren,                      Pechen und Asphalten                      Lanolin usw.                      Organische Farbstoffe</p>	<p><i>B. Rückstand:</i></p> <p>2. Behandeln mit alkohol. Alkali (S. 1226)</p> <p><i>C. Extrakt:</i></p> <p>Weißer Faktis } daran ge-                      Brauner Faktis } bunden Chlor                      Oxydierte fette Öle                      Chlor, welches an Kautschuk                      gebunden war</p> <p><i>D. Rückstand:</i></p> <p>Kautschuksubstanz, daran                      gebunden                      Schwefel und ein Teil des                      Chlors                      Mineralbestandteile, bisher                      nicht genannte Füllstoffe                      Im Rückstand wird be-                      stimmt:                      Gesamter Schwefel                      Asche                      Schwefel in der Asche</p>	<p>Wasser                      Asche mit qualitativer                      Untersuchung derselben                      Gesamt - Schwefel mit                      quantitativer Bestim-                      mung der mineralischen                      Bestandteile                      Goldschwefel und Zin-                      noben</p>

<sup>1)</sup> Vervollständig von den Verfassern.

Tabelle IV.

**Analysengang für Gummischuhe und sehr kompliziert zusammengesetzte Gegenstände.**  
(Nach Angaben Webers, The Chem. of India Rubber S. 258; vervollständigt.)

1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert (S. 1226)		6. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial
<b>A. Lösung:</b> Freier Schwefel Harzsubstanz aus dem Kautschuk Zugesezte Harze Harzöl Mineralöl Feste Kohlenwasserstoffe Flüssige Kohlenwasserstoffe Wachs Freie fette Öle Teer-, Pech- und Asphaltbestandteile Organische Farbstoffe Lanolin Partiiell geschwefelte Faktis-Anteile	<b>B. Rückstand:</b> 2. Extraktion mit Pyridin <sup>1)</sup>	<b>Wasser</b> Asche mit qualitativer Untersuchung derselben Gesamtschwefel mit quantitativer Bestimmung der mineralischen Bestandteile Goldschwefel Zinnober Kohlensäure Sulfidschwefel-Bestimmung
	<b>C. Extrakt:</b> Asphalt Teer } Bestandteile Pech } Schwefel in den gen. Substanzen	
	<b>F. Rückstand:</b> 4. Auskochen m. Nitrobenzol <b>G. Extrakt:</b> Kautschuk Schwefel im Kautschuk (Chlor im Kautschuk)	<b>H. Rückstand:</b> 5. Auskochen mit Wasser <b>J. Extrakt:</b> Stärke Mehl Dextrin
	<b>K. Rückstand:</b> Ruß Koke aus Pech usw. Faserstoffe Mineralbestandteile Mineralbestandteile zur Bestimmung von: Schwefel Kohlensäure Einzelbestandteilen	

<sup>1)</sup> Nach der Extraktion mit Pyridin würde die Autoklavenbehandlung mit Xylol bei dem einen Teil einzuschalten sein, während der andere nach 3 weiter mit alkoholischem Kali behandelt wird.

Tabelle V<sup>1)</sup>.  
**Analysengang für Hartgummi nach Weber** (The Chemistry of India Rubber S. 258).

<p>1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert (S. 1226)</p>		<p>5. Im Ausgangsmaterial wird direkt bestimmt</p>
<p><b>A. Extrakt:</b>                  Freier Schwefel                  Kautschukharz                  Zugesezte Harze                  Pech-Anteile                  usw. siehe Tab. I</p>	<p><b>B. Rückstand:</b>                  2. wird mit Epichlorhydrin behandelt</p>	<p>Wasser                  Asche mit qualitativer Untersuchung                  Gesamtschwefel mit quantitativer Bestimmung der nicht flüchtigen Mineralien                  Zinnober u. Goldschwefel                  Kohlensäure                  Sulfidschwefel</p>
	<p><b>C. Extrakt:</b>                  Sämtliche in Aceton nicht gelöste Harze                  An dieselben eventuell gebundener Schwefel                  Pech-Anteile</p>	
	<p><b>D. Rückstand:</b>                  3. wird mit Pyridin extrahiert</p>	
	<p><b>E. Extrakt:</b>                  Pech (soweit in A. und C. nicht gelöst)                  Asphalt                  Schwefel im Pech und Asphalt</p>	
	<p><b>F. Rückstand:</b>                  4. wird mit alkohol. Alkali behandelt</p>	
	<p><b>G. Extrakt:</b>                  Brauner Faktis</p>	
	<p><b>H. Rückstand:</b>                  Kautschuksubstanz                  An Kautschuk gebundener Schwefel                  Mineralbestandteile                  Im Rückstand wird bestimmt                  Gesamter Schwefel                  Asche                  Schwefel in der Asche</p>	

<sup>1)</sup> Wird nur der Vollständigkeit wegen angeführt.

**Tabelle II** enthält die alte, bei einfach und kompliziert zusammengesetzten Waren vielfach bewährte Methode von Henriques. Diese beruht darauf, daß als erstes chemisches Agens alkoholisches Kali zur Einwirkung auf das zu untersuchende Muster kommt. Hierdurch werden alle verseifbaren Anteile und die Hauptmenge des freien Schwefels zusammen gewonnen. Dadurch, daß nicht der gesamte freie Schwefel an Alkali gebunden und in Wasser löslich wird, und daß ferner, bei Anwesenheit von Harz (Kolophonium) und Harzöl, diese letzteren zum größten Teil mit in Lösung gehen, können nennenswerte Ungenauigkeiten veranlaßt werden. Aus diesem Grunde ist der zu I oder der zu III vorgeschlagene Analysenweg mehr empfehlenswert.

**Tabelle III** (nach Weber: *The Chemistry of India Rubber*, S. 256). Der Arbeitsgang der Tabelle III ermöglicht eine scharfe Scheidung der Harze, des freien Schwefels und des Öles von dem gesättigt geschwefelten und oxydierten fetten Öl (dem Faktis). Nach Weber wird zuerst alles in Aceton Lösliche aus der Probe herausgenommen und dann erst der Faktis verseift. Zur Interpretation der Analysenwerte ist es häufig nötig, die Arbeitsweisen der Tabelle I und II oder II und III nebeneinander auszuführen. In diesen Fällen muß die Summe der für die Gruppen A und C gefundenen Werte die gleiche sein.

**Tabelle IV** ist eine Erweiterung des Analysenganges der Tabelle III.

**Tabelle V** endlich, welche der Vollständigkeit wegen Aufnahme fand, bezieht sich nur auf Hartkautschuk und berücksichtigt die bei der Fabrikation dieses Produktes in Anwendung kommenden Fremdkörper. Wir haben in diese Tabelle noch die Alkalibehandlung mit aufgenommen, weil sich vielfach brauner Faktis in den Mischungen findet. Dieser wird wohl nur in seltenen Fällen der Mischung zugesetzt, entsteht aber bei der Vulkanisation aus dem überschüssigen freien Schwefel und dem zugesetzten fetten Öl.

**Zu Tabelle I.** Bei dieser Zusammenstellung soll die Arbeitsweise, der Übersichtlichkeit wegen, wiederholt und das Nötige hinzugefügt werden.

**Gruppe I.** Das nach Vorschrift zerkleinerte (siehe S. 1218) Muster wird in der beschriebenen Weise im Zuntz-Apparat mit Aceton extrahiert. Der abdestillierte und zur Gewichtskonstanz getrocknete Extrakt wird gewogen. Er enthält die vorhandenen Substanzen der Kolonne A. Der Rückstand B wird zur Behandlung 2 und 3 weiterbenutzt.

Die nur in besonderen Fällen auszuführende Trennung der Bestandteile aus Kolonne A, welche gemeinhin bei Angabe der Resultate als Acetonextrakt bezeichnet werden, ist eine sehr komplizierte. Sie kann in technisch einigermaßen befriedigender Weise gelöst werden.

Zerlegung der in Kolonne A zusammen bestimmten Substanzen in die einzelnen Bestandteile:

1. Es wird nach der bekannten Methode von Spitz und Hömig (S. 498) alles Verseifbare mitsamt dem größten Teil des freien Schwefels, der sich bei dem Verseifen an Alkali bindet, von den unverseifbaren Anteilen getrennt. Man erhält dann in der Petrolätherlösung die Mineralöle, zersetzten Kautschuk, die unverseifbaren Anteile der Harze und

Harzöle usw., während andere Substanzen sich unlöslich ausscheiden. Die Petrolätherlösung wird zunächst durch Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels eingeengt, der Rest in einem flachen Porzellanschälchen verdunstet und der Rückstand gewogen. Dieser wird dann mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbade einige Zeit bei einer Temperatur von 150°, maximal 180°C, erwärmt, bis die Reaktion vorüber ist. Dann wird, genau wie bei der Bestimmung von Ceresin im Erdwachs, mit geringen Mengen Ätzkalk und Entfärbungspulver oder frisch geglühter Tierkohle gemischt und die pulverige Masse mit Petroläther extrahiert. Der Extrakt, welcher zur Wägung gebracht wird, enthält nur noch die Paraffinkohlenwasserstoffe. Bei diesem Verfahren treten die bekannten Verluste auf. Meist gelingt es nach den äußeren Eigenschaften annähernd zu sagen, welcher Art die zugesetzte Substanz war, da nur Mineralöle, Vaseline, Paraffin und Ceresin in Betracht zu ziehen sind neben den paraffinösen Anteilen aus Petrolpechen, Asphalt usw. Die Differenz zwischen dem Gesamtgewicht der nach Spitz und Hönig in den Petroläther gegangenen Substanzen und den gefundenen Paraffinkohlenwasserstoffen bringt die Menge der unverseiften Anteile der zugesetzten und der Kautschukharze sowie die sulfurierbaren Teer- usw. Anteile zum Ausdruck. In den verseiften Anteilen wird, nach dem Abscheiden der Säuren aus der Seifenlauge, auf Kolophonium geprüft. Zu diesem Zweck werden die Säuren mit 65 bis 70 proz. Alkohol ausgeschüttelt und im Abdampfrückstand des Alkohols durch die Storchesche Farbenreaktion auf Harz geprüft (vgl. S. 500).

2. Eine weitere Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Substanzen dieser Gruppe in Alkohol. (Näheres vgl. weiter unten bei der Untersuchung der Kabelisolationen S. 1241).

Der Rückstand B von Gruppe 1 wird nun in 2 Gruppen, nämlich 2 und 3, weiter bearbeitet, nachdem er getrocknet und gewogen wurde.

Gruppe 2. Ein Teil des Rückstandes B wird zur quantitativen Bestimmung der verseifbaren geschwefelten Öle benutzt. Die nähere Ausführung ist S. 1227 beschrieben. In Lösung geht der Extrakt C, das ist der in Aceton nicht gelöste Teil des Faktis. Zu seiner näheren Charakterisierung kann aus der wäßrigen Seifenlösung die geschwefelte Fettsäure durch Säurezusatz abgeschieden und zur Wägung gebracht werden. Liegt reiner Faktis vor, so löst sich die Säure in 90 proz. Alkohol bei Zimmertemperatur ohne Rückstand auf. Diese abgeschiedene Fettsäure enthält noch den gesamten an das Öl gebundenen Schwefel und kann daher zur Bestimmung desselben (nach der auf S. 1220 u. f. beschriebenen Weise) dienen. Außerdem ist in dieser Gruppe das Chlor, welches bei den kalt vulkanisierten Waren an Kautschuk gebunden ist und durch alkoholisches Kali abgespalten wird, zum größten Teil enthalten.

Der Rückstand D. Der nach dem Entfernen der geschwefelten Öle verbliebene Rückstand enthält im allgemeinen nur die in der Kolonne D genannten Substanzen, die Kautschuksubstanz, den an dieselbe gebundenen Schwefel und den Rest des gebundenen Chlors, sowie ferner die Mineralbestandteile, soweit sie nicht durch die Vorbehandlung mit Alkali zersetzt und gelöst wurden.

Gruppe 3. Ein anderer Teil des Rückstandes *B* wird mit Xylol aufgeschlossen oder in Petroleum gelöst. Die Xylolbehandlung der extrahierten und getrockneten Probe ist oben, S. 1224, genau angegeben, und es ist hier zu den dort gemachten Angaben nichts hinzuzufügen, zumal die Tabelle auch über diese Gruppe vollkommen Klarheit gibt.

Gruppe 4. Die direkten Bestimmungen der Gruppe 4 sind aus den vorher gemachten Einzeldarstellungen ohne weiteres klar.

Zu Tabelle II und den folgenden ist neues nicht zu sagen. Für dieselben und besonders für II und III ist die bei der Interpretation der Analysenwerte angegebene Berechnungsart wichtig und erforderlich.

### Interpretation der Analysenwerte.

Die gefundenen Werte geben nur in wenigen Fällen endgültige Prozentzahlen für den Gehalt der einzelnen Bestandteile in den Mischungen an. Der Grund hierfür ist der, daß die angewendeten Reagenzien die Kautschukmischung in Gruppen und nicht genau in einzelne Substanzen zerlegen, und daß es wirklich einfach zusammengesetzte Mischungen kaum gibt. Man muß also entweder nach Webers Vorschlag sich mit der Angabe der Gruppenergebnisse in einfachen Fällen begnügen oder zur direkten Bestimmung die komplizierte Zerlegung der Gruppen vornehmen. Beim Arbeiten nach Tab. I gestaltet sich die Ausmittlung der Zusammensetzung am einfachsten. Wenn man dem Arbeitsgange von Henriques (Tab. II) folgt bzw. die modifizierte Form der Tabelle III anwendet, so gelingt es häufig, durch Rechnung nach einer bestimmten Formel, aus den gefundenen Werten den Kautschuk zu ermitteln. Als Faktis würde nach Henriques Arbeits- und Berechnungsweise allerdings immer der gesamte verseifbare Anteil zur Angabe kommen.

#### 1. Die Berechnung nach Henriques für Kautschuk und Faktis (Tabelle II).

Für diese Berechnung müssen bekannt sein:

- $\alpha$ ) der Prozentgehalt an Gesamtschwefel,
- $\beta$ ) der Prozentgehalt an Gesamtasche,
- $\gamma$ ) der Prozentgehalt der in Natronlauge unlöslichen Substanz,
- $\delta$ ) der Schwefelgehalt derselben, abzüglich des in der Asche dieses Anteiles  $\varepsilon$  Enthaltene (in Prozenten der ursprünglichen Substanz berechnet),
- $\varepsilon$ ) die Asche derselben (in Prozenten der ursprünglichen Substanz berechnet).

$\varepsilon s$ ) ist der Schwefel in  $\varepsilon$  (vgl. Esch, Chem.-Ztg. 28, 661; 1904).

Aus diesen Zahlen findet man dann den Prozentgehalt  $x$  an Kautschuk (+ anderer unlöslicher, organischer Substanz) und den Prozentgehalt  $y$  an gelöster Fettsäure aus Faktis und aus fetten Ölen durch die Gleichungen:

$$\frac{2,5x^1}{100} + y = 100 - \gamma + (\varepsilon - \beta) - (\alpha - \delta) \text{ und } x + y = 100 - (\alpha + \beta),$$

<sup>1)</sup> 2,5% ist der Faktor für gelösten Kautschuk,

die sich auflösen lassen zu

$$x = \frac{100}{97,5} (\gamma - \delta - \varepsilon - \varepsilon s)$$

$$y = 100 - (\alpha + \beta + x).$$

Von dem gefundenen Gehalt  $x$  an Kautschuk sind noch die in Aceton löslichen Anteile und die sonst aufgefundenen, unlöslichen organischen Füllstoffe (Cellulose usw.) abzuziehen. Der Rückstand ist dann die eigentliche Kautschuksubstanz, aber nicht die wirklich angewendete Kautschukmenge. Enthält der Acetonextrakt nur Kautschukharz und Schwefel, so kann das Harz aus der Differenz bestimmt und der berechneten Kautschuksubstanz zugezählt werden. Der so erhaltene Wert würde ein annäherndes Maß für die Menge des wirklich verwendeten technischen Kautschuks bilden.

## 2. Die Berechnung der Werte nach Tabelle I und III bis V ohne die Formel von Henriques.

Nach Tabelle I ergibt sich fast alles direkt, nur sind natürlich die Interpretationen der Werte für die Kolonne A und für die Kolonnen C und D der Gruppe 2 kompliziert; sie ergeben sich aber zum Teil aus der Erfahrung, z. T. durch weitere direkte Ermittlungen. Es ist nicht möglich, darüber allgemein bindende Grundlagen zu geben.

Bei der Gruppe 3 ergibt sich jeder Wert aus der direkten Bestimmung bis auf die Sulfide und Carbonate, welche nur rechnerisch ermittelt werden können. Die Menge der Kautschuksubstanz ergibt sich mit relativ großer Sicherheit aus der Differenzmethode nach Gruppe 3.

Schließlich sind die direkten Bestimmungen zu Gruppe 4 gleichfalls von Wichtigkeit. Hinzugefügt werden mag noch, daß die Bestimmungen des Gehaltes an Pech- und Asphalt-Kohlenwasserstoffen als direkte, absolute Werte bisher nicht möglich sind. Alles Weitere für Tabelle I, III, IV und V ergeben die Gruppen der Tabellen. Für Tabelle III kann auch auf die Formel von Henriques zurückgegriffen werden.

Die auf die beschriebene Weise rechnerisch oder direkt ermittelten Werte lassen folgende Analysenangaben zu:

1. Bei 100° flüchtige Substanz . . . . .	—	%
2. In Aceton lösliche Substanz . . . . .	—	%
davon sind: Schwefel . . . . .	—	%
Unverseifbare Substanz . . . . .	—	%
Verseifbare Substanz . . . . .	—	%
3. Verseifbare Substanz (aus Faktis) . . . . .	—	%
darin:		
Schwefel . . . . .	—	%
Chlor . . . . .	—	%
4. Mineralbestandteile . . . . .	—	%
davon sind: Aufzählung der einzelnen direkt bestimmten und berechneten Werte . . . . .	—	%
5. Organische Fremdkörper (als Ruß usw.) . . . . .	—	%
6. An Kautschuk gebundener Schwefel . . . . .	—	%
7. Kautschuksubstanz (aus der Differenz ermittelt) . . . . .	—	%

## Anhang I.

**Vorschriften für die Kontrolle und Untersuchung des Isolationsmaterials für elektrische Leitungen<sup>1)</sup>.****Umfang der Untersuchung.**

Die Zusammensetzung der Gummimischung für Normalleitungsdrähte ist wie folgt festgesetzt:

mindestens 33,3% Kautschuk, welcher nicht mehr als 6% Harz enthalten soll, höchstens 66,7% Zusatzstoffe einschließlich Schwefel.

Von organischen Füllstoffen ist nur der Zusatz von festem Paraffin bis zu einer Höchstmenge von 5% gestattet. Das spezifische Gewicht des Adergummis soll mindestens 1,5 betragen.

Die obigen Vorschriften erstrecken sich auf das von der Umhüllung befreite Kautschukmaterial, gleichgültig, ob dieses durch die Imprägnierstoffe der Umhüllung in seiner chemischen Zusammensetzung verändert ist oder nicht.

Die Untersuchung erstreckt sich auf:

1. Bestimmung des spezifischen Gewichts,
2. Bestimmung der in Aceton löslichen Anteile.  
Hierin werden bestimmt:
  - a) Paraffinkohlenwasserstoffe und der darin enthaltene Schwefel,
  - b) der gesamte im Acetonauszug enthaltene Schwefel.
3. Bestimmung der in Chloroform löslichen Anteile.
4. Bestimmung der Füllstoffe.
5. Bestimmung der in  $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge löslichen Anteile.

**Verfahren zur Untersuchung des für isolierte Leitungen verwendeten Kautschukmaterials.****Probenahme und Probevorbereitung.**

Zu einer Untersuchung sind mindestens 30 g Kautschukmaterial erforderlich. Dieses ist von fertigen Drähten zu entnehmen. Das Abziehen der Umklöpfung und des gummierten Bandes der Drähte, welches nacheinander erfolgen soll, hat mit besonderer Vorsicht zu geschehen, damit die Imprägnierungsmasse nicht mit dem Adergummi in Berührung kommt.

Das Kautschukmaterial wird mit der Schere zerkleinert, gut durchgemischt und zur Analyse durch ein Sieb von 40 Maschen auf 1 qcm<sup>2</sup>) restlos abgesiebt.

Proben, die nach der Zerkleinerung nicht sogleich zur Analyse gelangen, werden in verschlossenen Flaschen, vor direktem Tageslicht geschützt, aufbewahrt.

**1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.**

Das zu untersuchende Material muß in einer Chlorzinklösung vom spezifischen Gewicht 1,49 bei 20° C untersinken.

**2. Bestimmung der in Aceton löslichen Anteile.**

Zweimal je 5 g der Probe werden im Normalapparat mit Aceton<sup>3)</sup> 8 Stunden auf dem Wasserbade ausgezogen. Das Aceton wird dann aus dem Kölbchen abdestilliert. Die in dem Kölbchen verbleibenden Rückstände werden, jeder für sich, bei 100° C im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen.

<sup>1)</sup> Knapp vor Drucklegung des Abschnittes haben die Prüfungsvorschriften für Isoliermaterial eine Änderung erfahren. Um diese Vorschriften noch in diese Auflage unterbringen zu können, mußte ein engerer Satz zur Anwendung kommen.  
Der Herausgeber.

<sup>2)</sup> Die lichte Weite der Maschen soll etwa 1,4 mm betragen.

<sup>3)</sup> Das Aceton wird über entwässertem Kaliumcarbonat frisch destilliert. Zur Extraktion wird die Fraktion zwischen 56 und 57° C verwendet.

**a) Bestimmung der Paraffinkohlenwasserstoffe.**

Einer der beiden Extraktionsrückstände wird mit 30 ccm absolutem Alkohol in der Wärme aufgenommen und in einen zweiten gewogenen und mit Siedesteinchen beschickten Kolben abfiltriert. Der erste Kolben und das Filter werden zweimal mit je 10 ccm heißem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat bleibt alsdann in einer Kältemischung bei  $-4$  bis  $-5^{\circ}\text{C}$  eine Stunde stehen. Hierauf filtriert man die ausgefallenen Paraffinkohlenwasserstoffe durch einen mit Eis-Kochsalz-Gemisch beschickten Kältetrichter ab und wäscht mit 100 ccm auf die gleiche Temperatur abgekühltem Alkohol von 90 Volumprozenten nach.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird durch Übergießen zunächst mit absolutem Alkohol und dann mit warmem Chloroform oder frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff in den benutzten Kolben zurückgelöst. Die Lösungsmittel werden auf dem Wasserbade verdampft, Rückstand und Kolben bei  $100^{\circ}\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Das Filtrat der Paraffinbestimmung wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, mit kleinen Tetrachlorkohlenstoffmengen (etwa 10 ccm) in einen Scheidetrichter übergeführt und mit konzentrierter Schwefelsäure in Anteilen von je 15 ccm so lange ausgeschüttelt, bis keine Verfärbung der Säure mehr auftritt. Nach dem Ablassen der Säure gibt man zu der Tetrachlorkohlenstofflösung Wasser und 100 ccm Äther. Dann schüttelt man aus, läßt das Wasser ablaufen und wiederholt das Ausschütteln mit neuen Wassermengen so oft, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt.

Die Tetrachlorkohlenstofflösung wird nun in einen mit Siedesteinchen beschickten, getrockneten und gewogenen Kolben übergeführt, der Scheidetrichter mit kleinen Tetrachlorkohlenstoffmengen nachgewaschen, und dann werden die Lösungsmittel auf dem Wasserbade verdampft. Der Kolben mit dem Rückstande wird im Trockenschranke bei  $100^{\circ}\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das ermittelte Gewicht der beiden Paraffinbestimmungen wird als Paraffinkohlenwasserstoffe angesprochen, und zwar darf die Menge der bei der zweiten Bestimmung gefundenen Paraffinkohlenwasserstoffe nicht mehr als 10% der Gesamtmenge der Paraffinkohlenwasserstoffe betragen.

**b) Bestimmung des „freien“ Schwefels.**

Der zweite Rückstand der Acetonextraktion wird zur Bestimmung des gesamten in Acetonlösung gegangenen Schwefels mit einer Lösung von 0,2 g Magnesiumoxyd in 20 ccm Brom-Salpetersäure<sup>1)</sup> bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels zunächst auf dem Wasserbade, späterhin auf dem Sandbade erhitzt. Dann wird der Inhalt des Kölbchens mit Wasser in eine Porzellanschale übergeführt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ccm konzentrierter Salzsäure abgeraucht. Nach Aufnehmen des Rückstandes mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure und Verdünnen mit Wasser auf 100 ccm wird die siedendheiße Lösung mit 15 ccm heißer  $\frac{n}{1}$ -Bariumchloridlösung<sup>2)</sup> versetzt und das Bariumsulfat in bekannter Weise bestimmt.

**3. Bestimmung der in Chloroform löslichen Anteile.**

Das mit Aceton extrahierte Material (es ist nicht von dem anhaftenden Aceton durch Trocknen zu befreien) wird im Normalapparat 4 Stunden lang mit Chloroform (D. A. B. 5) ausgezogen. Dann wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verdampft. Die in den Kolben verbleibenden Rückstände werden, jeder für sich, im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz, bei  $100^{\circ}\text{C}$  getrocknet.

Mit Rücksicht darauf, daß auch reiner Kautschuk gewisse Mengen in Chloroform lösliche Anteile enthält, ist als Höchstmenge dieser Stoffe der Gehalt von 1,5% auf die Mischung berechnet, statthaft.

<sup>1)</sup> Die Brom-Salpetersäure wird hergestellt, indem man Salpetersäure (spez. Gew. mindestens 1,48) in einer Flasche mit 10% reinem Brom versetzt, kräftig umschüttelt und einige Stunden stehen läßt.

<sup>2)</sup> Die Bariumchloridlösung enthält 122,16 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auf 1 l der Lösung.

#### 4. Bestimmung der Füllstoffe.

Zur Ausführung der Bestimmung wird die 1 g der ursprünglichen Probe entsprechende Menge des mit Aceton und Chloroform ausgezogenen und bei 50—60° C getrockneten Materials in einem mit Luftpühler versehenen, getrockneten und gewogenen Erlenmeyerkölbchen von 200 ccm Inhalt mit 25 ccm „Paraffin, flüssig D. A. B. 5“ erhitzt, bis die Kautschuksubstanz gelöst ist. Der Kolben wird nach dem Abkühlen mit Benzol fast gefüllt und 24 Stunden lang zum Absetzen des Niederschlages stehen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wird alsdann auf einem mit doppelten Filterscheibchen und langfaserigen Asbest versehenen, bis zum konstanten Gewicht getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel abdekantiert und abgesaugt; die ablaufende Flüssigkeit wird so oft zurückgegossen, bis sie vollkommen klar abläuft. Der Inhalt des Kölbchens und der Rückstand auf dem Gooch-Tiegel werden wiederholt mit heißem Benzol ausgewaschen, bis das Filtrat wasserhell abläuft; man wäscht dann noch mehrmals mit Petroleumäther, Alkohol und Äther und trocknet bei 100° C Gooch-Tiegel und Kölbchen im Trockenschranke.

Wenn eine Zentrifuge zur Verfügung steht, ist an Stelle der Filtration mehrmaliges Dekantieren im Kölbchen unter Zuhilfenahme der Zentrifuge statthaft. Das Kölbchen wird dann nach Austreiben des Restes der Waschflüssigkeiten durch Trocknen bei 100° C bis zum konstanten Gewicht gewogen.

Bei der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise werden außer den mineralischen Zusätzen auch organische, in „Paraffin flüssig“ unlösliche Füllstoffe, wie Ruß, Cellulose usw., mitbestimmt.

Erfolgt unter den oben angegebenen Arbeitsbedingungen die Lösung des Kautschukmaterials in „Paraffin flüssig“ nicht innerhalb 8 Stunden, so wird es als „nicht löslich in Paraffin flüssig“ angesprochen. Das Kautschukmaterial für Normalleitungsdrähte soll aber darin löslich sein.

#### 5. Bestimmung der in $n/2$ -alkoholischer Kalilauge löslichen Bestandteile.

Die 5 g der ursprünglichen Probe entsprechende Menge des mit Aceton und Chloroform ausgezogenen und bei 50—60° C getrockneten Kautschukmaterials wird sofort in einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm mit 50 ccm Benzol übergossen. Nach mindestens 12stündigem Stehen fügt man zu der Quellung 50 ccm  $n/2$ -alkoholische Kalilauge hinzu und erhitzt 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden. Dann filtriert man durch ein Filter in ein Becherglas ab, wäscht zuerst mit 100 ccm heißem, absolutem Alkohol und dann mit 50 ccm heißem Wasser nach, dampft bis auf 15 ccm ein, spült in einem Schütteltrichter, verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ccm, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt mit Äther aus bis der Äther farblos bleibt, verdampft vorsichtig (möglichst ohne Sieden) die ätherische Lösung in einem mit Siedesteinchen beschickten, getrockneten und gewogenen Bechergläschen, trocknet bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz und wägt.

Mit Rücksicht darauf, daß auch reine Kautschuke gewisse Mengen in alkoholischer Kalilauge lösliche Stoffe enthalten, ist als Höchstmenge dieser Stoffe der Gehalt von 1,5 % (auf die Mischung berechnet) in Normalleitungsdrähten gestattet.

#### 6. Berechnung der Analyse.

Die Summe der gefundenen Füllstoffe, des in Acetonlösung gegangenen Schwefels und der Paraffinkohlenwasserstoffe soll höchstens 65,7% ergeben. Die Differenz zwischen dieser Zahl und 100 % wird als vulkanisierter Kautschuk angesprochen.

Zur Berechnung des Reinkautschukgehaltes der Mischung soll nach Übereinkunft 1% als Durchschnittswert für gebundenen Schwefel (auf die Mischung bezogen) in Abzug gebracht werden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Von der unmittelbaren Bestimmung des gebundenen Schwefels wird, um die sonst erforderliche unverhältnismäßige Erhöhung der Untersuchungskosten zu vermeiden, Abstand genommen.

## Anhang II.

**Allgemeines zur Analyse.**

**Der Vulkanisationskoeffizient** ist eine Zahl, die vielfach, besonders bei dem Vergleich von Kautschukwaren, angegeben wird. Diese Zahl bezeichnet nach Übereinkunft diejenige Menge Schwefel in Gewichtsteilen, welche an 100 Gewichtsteile Kautschuksubstanz chemisch gebunden ist. Sie wird am besten mit einem Ausrufungszeichen versehen und außerhalb der eigentlichen Analyse aufgeführt.

**Analyse von Kautschukstoffen.** Die Untersuchung von Kautschukstoffen, d. h. von mit Kautschukmischungen überzogenen Geweben, bietet von derjenigen kompakter Kautschukgegenstände wenig Unterschiede. Einzig die Bestimmung des Gehaltes an Grundgewebe verdient besprochen zu werden. Diese wird nach Thal (Pharm. Zeitschr. für Rußland 1897; Gummi-Ztg. **13**, 67ff.; 1898) ebenfalls auf Grund des von Weber empfohlenen Verfahrens wie folgt ausgeführt:

5 g des Kautschukstoffes werden mit 150 bis 200 ccm Nitrobenzol 3 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Das Gewebe wird alsdann aus dem Kolben genommen und zweimal mit je 50 ccm 95 proz. Alkohol ausgewaschen, darauf mit warmer, verdünnter Salzsäure behandelt, endlich mit Wasser ausgewaschen, bei 100 bis 105° getrocknet und gewogen.

Nach Frank und Marckwald ist es einfacher und sicherer, bei derartigen Bestimmungen des Verhältnisses zwischen Gewebe und aufgetragener Kautschukmasse die folgende Änderung des Thalschen Verfahrens anzuwenden.

Man wägt ein Stoffstück von 50 cm<sup>2</sup> Fläche und kocht es, anstatt mit Nitrobenzol, mit Cumol aus. Hierbei wird, falls Appretur auf dem Stoff ist, diese noch nicht zersetzt, und der Stoff wird noch nicht carbonisiert, es gelingt aber doch, eine gute und gut entfernbare Lösung der Kautschukschicht zu erhalten. Das Stoffstück wird dann mit Cumol mechanisch abgewaschen, mit Alkohol ausgespült und getrocknet. Dann wird das Verhältnis auf Fläche und Gewicht berechnet. Die Appretur kann dann am Stoff mit untersucht werden.

**Analyse von Kautschuklösungen und Pasten.** Für die Radreifen-, die Stoffindustrie und ganz besonders für die Lederstiefelfabrikation usw. finden sich kautschukhaltige Lösungen und Pasten verschiedenster Zusammensetzung im Handel. Ihre Analyse bietet, soweit die festen Grundsubstanzen in Frage kommen, keine besonderen Schwierigkeiten. Um die Menge des in ihnen enthaltenen Lösungsmittels zu bestimmen, genügt es, da es sich naturgemäß um flüchtige Substanzen handelt, gewogene Mengen bis zum Verschwinden jeden Geruchs, zunächst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschrank unter Umrühren mit einem Glasstabe, zu erwärmen und aus der Gewichts-differenz die Menge des Lösungsmittels zu bestimmen. Will man das letztere aber als solches identifizieren — es handelt sich wohl ausnahmslos um Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroleum oder Benzolkohlenwasserstoffe —, so knetet man nach Thal (Chem.-Ztg. **22**, 737; 1898) eine gewogene Menge in einer Schale vorsichtig mehrere Male mit 95 proz. Alkohol aus und fällt aus

den in einen Meßzylinder abgegossenen alkoholischen Lösungen die Lösungsmittel mit Kochsalzlösung aus. Bald scheiden sich die oben genannten Körper klar an der Oberfläche ab und können ihrem Volumen nach gemessen werden. Bestimmt man zugleich das spezifische Gewicht, so erfährt man auch die vorhandene Gewichtsmenge. Die Erkennung der Natur der Lösungsmittel gelingt bei den in Frage kommenden Substanzen meist leicht durch Bestimmung der Siedepunkte und der anderen charakteristischen Eigenschaften. Über die Unterscheidung von Petroleum- und Benzolkohlenwasserstoffen siehe oben, Abschn. B. Einfacher ist es, aus den Lösungen die Solventien durch Wasserdampf auszublasen; man erhält dann Destillate, die sich ohne Emulgierung absetzen und leicht der Art und Menge nach bestimmt werden können. In den Lösungen ist besonders auf zugesetzte Harze, Guttapercha und Balata zu fahnden.

**Das spezifische Gewicht von Kautschuk und Kautschukwaren.** Diese am häufigsten ausgeführte Bestimmung bedarf in ihrer Ausführung kaum der näheren Besprechung. Betont muß nur werden, daß die Kautschukwaren, selbst in feinverteiltem Zustand, Luft einzuschließen pflegen, die ihnen vor der Wägung im Pyknometer durch längeres Kochen der zuvor zerkleinerten Substanz mit Wasser entzogen werden muß. Auch unbeschwerte Kautschukwaren und Rohkautschuke, die leichter als Wasser sind, lassen sich am sichersten im Pyknometer mit Wasser bestimmen. Die Substanz schwimmt dann zwar oben auf, doch können die Stückchen so groß genommen werden, daß sie nicht in die Capillare des Apparates gelangen können. Die Wägung kompakter Stücke mit der Mohrschen Senkwaage gibt wegen der großen Lufteinschlüsse nur annähernde Werte.

Eine der einfachsten Methoden der spez. Gewichtsbestimmung ist das bekannte Schwimmverfahren. Zu seiner Ausführung wird das Kautschukmuster in Wasser gebracht, ausgekocht, und es werden dann, je nachdem ob es schwerer oder leichter als Wasser ist, indifferente Salze, a. e. Chlorzinklösungen oder Alkohol hinzugefügt, bis die Lösung das gleiche spez. Gewicht wie die Probe hat; man verwendet am besten eine gesättigte Chlorzinklösung zum Einstellen des spez. Gewichtes. Es wird dann das spez. Gewicht der resultierenden Lösung bestimmt.

Auf gleicher Grundlage beruht der sehr einfache Apparat<sup>1)</sup> für die spez. Gewichtsbestimmung von Minikes (Gummi-Ztg. 12, 97; 1898). Er besteht aus einem graduierten Reagensglase, das links im unteren Drittel die Marke 2,00 und darüber die Marken 1,95 bis 1,45, rechts im oberen Drittel 1,50 und absteigend die Marken bis 1,00 trägt. Für schwerere Kautschukgegenstände füllt man bis zum untersten Strich (2,0) mit einer Chlorzinklösung vom spez. Gewicht 2,00, bringt ein Stückchen der zu untersuchenden Probe hinein und setzt nun unter fortwährendem Schütteln so lange Wasser zu, bis das Kautschukteilchen in der Mitte der Flüssigkeit schwebt. Es entspricht dann sein spez. Gewicht dem links angegebenen Teilungsstrich. Bei spezifisch leichten Proben

<sup>1)</sup> Peters & Rost, Berlin.

füllt man umgekehrt mit Wasser bis zum Teilstrich rechts 1,00 und fügt nun Chlorzinklösung (spez. Gew. 2,00) hinzu, bis wieder die Schwebelage erfolgt. Das spez. Gew. der Probe liest man jetzt rechts ab.

**Mikroskopische Prüfung von Kautschuk und Kautschukwaren.** Eine Prüfungsmethode, die bei einiger Spezialerfahrung weitgehende Aufklärung gibt, ist diejenige der Beobachtung des mikroskopischen Bildes. Es war bisher dieses Versuchsfeld dadurch dem allgemeineren Gebrauch erschwert, weil stets ein Mikrotom vorhanden sein mußte und evtl. Gefriervorrichtungen und dgl. mehr, um die beobachtbaren Schnitte herzustellen. Durch Vorschlag der Verf., hierfür das Mikroskop mit Beleuchtung des Objektes von oben einzuführen, ist diese wichtige Vervollkommnung der analytischen Beurteilung ohne jede Schwierigkeit zugänglich gemacht. Der Schnitt und die Schnittstärke sind nebensächlich, nur ein glatter Schnitt ist erforderlich. Die Beleuchtung des Objektes kann an jedem guten Mikroskop angebracht werden. Bei Neuanschaffung von Mikroskopen ist eine entsprechende Anordnung gleich vorzusehen. Die Beleuchtung kann durch Gasglühlicht, elektrische Beleuchtung oder auch durch Spiritusgasglühlicht ohne jede Schwierigkeit erfolgen, und braucht im übrigen auf die Einzelausführungen an dieser Stelle nicht eingegangen zu werden, da den Mikroskopen entsprechende Anordnungen beigegeben sind, und im übrigen die Arbeitsweise ohne weiteres verständlich ist. (Geeignete Apparate liefert Leitz, Wetzlar). Wichtig ist, besonders auch bei Hartgummiwaren, die Erkennung zugesetzten Hartgummistaubes. Die Erkennung ist chemisch nicht möglich, sondern gelingt nur im mikroskopischen Bilde.

## D. Die Prüfung der Kautschukwaren auf ihre Gebrauchsfähigkeit.

Die physikalischen und chemischen Prüfungsmethoden werden sich dem jedesmaligen Gebrauchszwecke der betreffenden Kautschukgegenstände anzupassen haben, denn es ist ganz klar, daß Gummipuppen, Bälle oder Schuhelastiks (Gummifäden) vollkommen anderen Bedingungen werden genügen müssen als Dichtungsmaterialien, Druckschläuche, Isoliermaterialien, Hartgummikämme oder Akkumulatorenkästen. Auf alle solchen, speziellen Erfordernissen angepaßten Prüfungsmethoden kann hier nicht eingegangen werden, es sollen vielmehr nur die allgemeineren und wichtigeren Erwähnung finden.

### I. Chemische Prüfungen.

1. Verhalten gegen verdünnte Säuren. Eine häufig ausgeführte Prüfung ist die auf Säurebeständigkeit. Diese ist wichtig bei Dichtungsmaterial und Hartgummiwaren.

a) Untersuchung des Verhaltens von Hartgummi, besonders Akkumulatorenkästen, gegen verdünnte Schwefelsäure. Sie wird am häufigsten am unzerkleinerten, zuweilen am zerkleinerten Muster ausgeführt.

5 g der ganzen Platte oder der geraspelten Probe werden mit 25 ccm 20 proz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,15) übergossen und 48 Stunden lang im bedeckten Glase auf 50 bis 70° C erwärmt. Hierauf filtriert man ab, wäscht gut aus und trocknet wie oben angegeben oder im Trockenschrank bei 95 bis 100° C. Der Verlust soll nicht mehr als 4 % betragen.

b) Untersuchung von Dichtungsringen usw. Ein Ring oder Streifen, welcher genügt, um in der im nächsten Abschnitt (S. 1255) beschriebenen Weise auf Festigkeit geprüft zu werden, wird in 5 proz. Essigsäure gelegt und bei Zimmertemperatur 72 Stunden hindurch in derselben belassen. Dann wird der Streifen abgewaschen und getrocknet, gewogen und schließlich im Festigkeitsprüfer von Schopper (S. 1257) im Vergleich mit dem unbehandelten Ausgangsmaterial geprüft. Ein zweites Stück wird mit der in gleichem Verhältnis verdünnten Säure 40 Stunden auf 60 bis 70° C erwärmt, weiter behandelt und geprüft, wie beschrieben.

Die erhaltenen Zahlen geben ein sehr wertvolles Beurteilungsmaß, wenn man sie in Vergleich zu solchen stellt, welche aus Proben erhalten wurden, die für den gleichen Verwendungszweck sich bestens bewährt haben. Da Normalien noch nicht aufgestellt sind, muß diese allgemeine Angabe an dieser Stelle genügen. (Auch andere Säuren werden zu derartigen Prüfungen benutzt.)

2. Laugenbeständigkeit und Ammoniakbeständigkeit<sup>\*1</sup>) wird in ganz derselben Weise, wie eben bei Säuren beschrieben, ausgeführt. Einen Teil der angewendeten Lauge dampft man nach Beendigung des Versuches auf ein kleines Volumen ein, versetzt mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure, schüttelt mit Äther aus und überzeugt sich, ob nach Verjagung desselben Ölsäuren zurückbleiben. Aus der Beschaffenheit derselben kann man auf die Natur der in der Ware enthaltenen Faktissorten schließen.

3. Die Beständigkeit gegen Salze\*, besonders auch Seewasser, kann nur durch längere Zeit andauernde Einwirkung einer Lösung der Salze in Wasser 1 : 10 erprobt werden.

4. Die Widerstandsfähigkeit gegen Chlor\* wird an einem gewogenen kompakten Stücke durch Einlegen desselben in Chlorwasser von gewünschter Stärke geprüft, wie bei Säuren beschrieben.

5. Verhalten gegen fette und Mineralöle. In gleicher Weise, wie bei 1 beschrieben, wird die Prüfung des Verhaltens gegen fette Öle ausgeführt. Ein entsprechendes Probestück wird mit Öl übergossen und 72 Stunden hindurch bei Zimmertemperatur (ca. 20° C) stehengelassen oder 40 Stunden hindurch auf 60 bis 70° C erwärmt. In dem so behandelten Muster wird die Gewichtszunahme bestimmt und die Streckproben ausgeführt. Für Kabel sind hier bereits gewisse Normalien aufgestellt, indem verlangt wird, daß die Gewichtszunahme nach 4stündigem

<sup>1</sup>) Die mit einem \* bezeichneten Prüfungen sind ganz oder zum Teil der Bearbeitung des gleichen Gegenstandes in Post, Chemisch-technische Analyse, Abschnitt „Kautschuk und Kautschukwaren“, bearbeitet von Herbst, entnommen.

Liegen in auf 70° C erwärmtem Öl nicht mehr als 3% des Gesamtgewichtes betragen soll.

Eine andere Probe ist die folgende: Gewogene und gemessene, prismatische Stücke werden in die Öle eingelegt und nach mehrtägigem Stehen, je nachdem bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, die Gewichts- und Volumenzunahme bestimmt, welche in günstigen Fällen möglichst gering sein soll.

6. Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse (vgl. weiter unten bei 9).

## II. Physikalische Prüfungen.

7. Verhalten beim Erwärmen an der Luft (trockne Wärmeprobe). Nach dieser von den Marineverwaltungen verschiedener Länder eingeführten Probe dürfen Weichgummiwaren beim Erhitzen auf höhere Temperatur ihre Weichheit und Elastizität nicht ändern. Nach Lobry de Bruyn (Chem.-Ztg. 18, 329; 1894) führt man die Probe derart aus, daß 3 g des in dünne Blättchen geschnittenen Artikels 2 Stunden lang auf 135° im vorher erwärmten Ofen erhitzt werden. Der abgekühlte Kautschuk soll seine Eigenschaften unverändert beibehalten haben.

8. Verhalten beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf. Auch diese Probe entstammt wohl den Vorschriften der Marineverwaltungen. Nach Lobry de Bruyn wird ein beliebiges unzerkleinertes Stück des Kautschukgegenstandes in einem etwa zwei Drittel mit Wasser gefüllten Rohr 4 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Kautschuk soll auch hierbei seine Eigenschaften nicht verändern.

9. Lichtbeständigkeit\*. Das zu untersuchende Muster wird auf einem Brette so befestigt, daß man die eine Hälfte desselben der direkten Bestrahlung der Sonne aussetzen kann, während man die andere Hälfte durch Bedecken mit einem starken Pappendeckel vor der Einwirkung der Lichtstrahlen schützt. Man setzt das Muster dann, je nach Bedarf kürzere oder längere Zeit, der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus und beobachtet, ob auf dem bestrahlten Teile sich eine runzlige, trockne Haut mit Rissen und Sprüngen bildet. Die Prüfung wird gewöhnlich mit einem Vergleichsmuster durchgeführt. Die beobachteten Veränderungen sind auf eine Oxydation der Oberfläche unter dem Einflusse der Lichtstrahlen zurückzuführen. Wolfenstein (Ber. 28, 2665; 1895) und C. O. Weber (The chemistry of Ind. Rub., S. 230) empfehlen für die gleiche Probe, wenn Sonnenlicht aus irgendeinem Grunde nicht zur Verfügung steht, das Muster zwei Tage lang in eine Lösung von 20 g Aceton mit 60 ccm einer 20 proz. Wasserstoffsperoxydlösung einzutauchen. Das Muster wird nach vollendeter Einwirkung mit etwas Aceton und Wasser abgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und dann auf seine Eigenschaften geprüft. Die Gewichtszunahme im Vergleiche zu der eines Standardmusters gibt Aufschluß über die Oxydationsfähigkeit.

10. Gasdichtigkeit. Über die Prüfung auf Gasdichtigkeit findet sich das Erforderliche im Kapitel der mechanisch-technologischen Prüfung vulkanisierter Gummiwaren<sup>1)</sup>.

Über die elektrischen Eigenschaften der Ballonstoffe sind festliegende Prüfungen noch nicht vorhanden. Arbeiten sind von Dreckmann, Jahrb. d. wissensch. Ges. für Flurtechnik 1914, S. 172, niedergelegt.

11. Isolierfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit. Die Prüfung der Isolierfähigkeit erfolgt nach Vorschriften, die vom Verband deutscher Elektrotechniker gemeinsam mit der Physikalisch-technischen Reichsanstalt und dem Staatlichen Materialprüfungsamt aufgestellt sind.

Die Untersuchung wird an Platten ausgeführt, die etwa 1 cm Dicke und mindestens 12 × 15 cm Größe besitzen. Die Prüfung erstreckt sich

a) auf die Messung des Oberflächenwiderstandes bei 1000 Volt Gleichstromspannung

1. im Zustand der Einsendung, jedoch nach Abschleifen der Oberfläche,

2. nach 24stündiger Einwirkung von Wasser, wobei auch die Größe der Wasseraufnahme festzustellen ist,

3. nach dreiwöchiger Einwirkung von 25 proz. Schwefelsäure,

4. nach dreiwöchiger Einwirkung von Ammoniakdampf;

b) auf die Erprobung der Lichtbogensicherheit. Als Elektroden dienen staniolgepolsterte Kreisscheiben von 25 mm  $\varnothing$  mit abgerundeten Kanten.

Oft wird die Durchschlagsfestigkeit auch mit Wechselstrom bestimmt und zwar einerseits bei langsam gesteigerter Spannung, bis der Durchschlag erfolgt, dann wird andererseits auch mit Spannungen geprüft, die unterhalb der festgestellten Durchschlagswerte liegen, um den Einfluß einer Dauereinwirkung der Spannung festzustellen.

## Anhang.

### Guttapercha und Balata.

a) Guttapercha. 1. Ein dem Kautschuk verwandter, aber doch chemisch von ihm verschiedener Stoff ist die Guttapercha. Sie ist das Gerinnungsprodukt des Milchsaftes einer Reihe von Pflanzen aus der Familie der Sapotaceen. Früher wurde dieser Latex ausschließlich aus dem vorher gefällten Baum gewonnen. Seit längerer Zeit ist man jedoch bestrebt, diese Gewinnungsweise, welche zur vollkommenen Vernichtung der erreichbaren Wälder geführt hat, durch die Methode der Anzapfung lebender Bäume zu beseitigen, was auch vielfach gelungen ist. Das Vorkommen der Guttaperchabäume beschränkt sich auf die Halbinsel

<sup>1)</sup> Hermann, *Mechan.-physikal.-techn. Textiluntersuchungen*, Springer 1912, S. 248ff.; Frentzel, *Interprometer*, *Gummi-Zeitung* 29, S. 414; Memmler, *Mechanical tests for rubber. The Rubber Industrie* 1911, S. 367; *Gummi-Zeitung* 27, 519; *Mitteilg. des Materialprüfungsamtes Gr.-Lichterfelde* 1912, S. 202.

Malakka, auf die Inseln Sumatra, Borneo und die Gruppe der Philippinen. Daneben sind im Sudan und in der ehemals deutschen Kolonie Neu-Guinea Guttapercha liefernde Pflanzen aufgefunden.

Neben der aus dem Milchsaft gewonnenen Guttapercha kommt auch die sog. grüne Gutta auf den Markt. Diese ist eine Guttapercha, welche durch Extraktion oder mechanische Behandlung der Zweige und Blätter guttalliefernder Pflanzen gewonnen wird. Sie ist grün durch das gelöste Chlorophyll. Die Extraktion ist besonders in den holländischen Kolonien weit ausgebildet. Da man dort mehr mechanische Verfahren benutzt, ist die von dort stammende Gutta durch Chlorophyll nicht gefärbt.

Von dem Kautschuk unterscheidet sich die Guttapercha vor allem durch die Fähigkeit, bei mäßiger Wärme (unter 70° C) weich und plastisch zu werden. Nach dem Erkalten erstarrt sie unter Beibehaltung der in der Wärme gegebenen Form, ohne spröde und klebrig zu sein. Ein weiterer chemischer Unterschied liegt darin, daß die Gutta aus einer Lösung in Chloroform häufig durch Äther gefällt wird, was bei Kautschuk meist nicht der Fall ist. Die Elastizität der Gutta ist eine im Verhältnis zum Kautschuk sehr geringe. Doch ist ihre Isolationsfähigkeit bedeutend größer als die des unvulkanisierten Kautschuks.

In der Guttapercha ist die den Wert bedingende Substanz ein Kohlenwasserstoff, Gutta genannt. Dieser ist ein der Kautschuksubstanz isomeres Cyclooctadien  $(C_{10}H_{11})_x$ .

Das Guttaperchaharz ist von verschiedenen Forschern untersucht und im allgemeinen in zwei Bestandteile, Alban und Fluavil, zerlegt. Nach Forschungen von van Romburgh (Ber. 37, 3440; 1904) scheint es, wenigstens für einen Teil der Guttaperchaharze, sicher, daß sie Ester sind, welche durch verseifende Mittel in Zimtsäure und cholesterinartige Alkohole zerlegt werden.

Die rohe Guttapercha des Handels enthält Wasser und Schmutz, die eigentliche Gutta, sowie organische Bestandteile, die sauerstoffhaltig sind und auch hier als Harze (s. o.) bezeichnet werden. Die technische Reinigung geschieht bei der Guttapercha wie beim Kautschuk durch Waschwalzen oder durch Knetapparate. Für die Reinigung der Guttapercha kommt aber auch noch ein chemisches Verfahren zur Verwendung, welches das Herauslösen der sauerstoffhaltigen, Harz genannten, Bestandteile bewirkt. Dieser chemische Reinigungsvorgang wird als Härteprozeß bezeichnet.

2. Die Untersuchung der Guttapercha. Dieselbe erstreckt sich auf die Bestimmung von:

1. Wasser,
2. Asche,
3. mechanischen, organischen Verunreinigungen (Waschverlust),
4. Harzbestandteilen,
5. Erweichungspunkt,
6. mechanischen und elektrischen Prüfungen.

Die Ausführung der Bestimmung 1 und 2 geschieht nach den (S. 1202 u. 1219) für Kautschuk gegebenen Methoden.

3. Die Bestimmung der mechanischen, organischen Verunreinigungen. Die Verunreinigungen werden am besten durch die Wäsche bestimmt, oder ca. 1 g des zu untersuchenden Materials wird in Chloroform, Toluol oder einem ähnlichen guten Lösungsmittel für Gutta gelöst. Das Ungelöste wird auf einem gewogenen Filterchen, am besten Glaswolle, gesammelt, gut gewaschen, getrocknet und gewogen. Seine Menge ist der Gehalt an mechanischer, organischer Verunreinigung.

4. Die Bestimmung des Harzgehaltes. Für die Wertbestimmung der Guttapercha ist die Harzbestimmung ein noch bei weitem wichtigeres Moment als für die Kautschukbewertung. Sie wird hier auch ganz allgemein ausgeführt. Eine große Anzahl von Beleganalysen sind in dem wertvollen Buch von Obach (Die Guttapercha, Steinkopf und Springer, 1899) niedergelegt. Die einfachste Bestimmungsmethode wäre die bei der Kautschukuntersuchung (s. S. 1201) angegebene, doch läßt sich diese bei der Guttapercha außerordentlich schwer, oft sogar gar nicht anwenden. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Oberflächen der feinen Streifen zusammenschmelzend ein tieferes Eindringen des Acetons unmöglich machen. Frank und Marckwald sahen sich daher genötigt, ein anderes Verfahren auszuarbeiten, und sind zu der folgenden einfachen Methode gekommen (Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 1029; 1902). Die von den mechanischen Verunreinigungen abfiltrierte Lösung bzw. ein gewogener oder gemessener Teil derselben, wird auf 10 bis 15 ccm eingeeengt und noch heiß in 75 ccm siedendes Aceton eingetragen. Das Lösungskölbchen wird mit möglichst wenig des angewandten Lösungsmittels nachgespült. Sofort beim Eingießen scheidet sich die Guttasubstanz flockig aus. Die erhaltene Mischung wird noch 10 Minuten hindurch lebhaft am Rückflußkühler gekocht, um sicher das evtl. mitgerissene Harz wieder in Lösung zu bringen. Jetzt ballen sich die Flocken fest zusammen, und die abgekühlte Lösung kann dann klar abgegossen bzw. der Kuchen quantitativ auf ein gewogenes Filterchen oder auf einen gewogenen Glaswollepfropfen gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen werden.

Verfahren nach Tromp de Haas: Eine Lösung der Guttapercha wird im Soxhlet- oder Philipsbecher verdunstet, so daß sich nur eine dünne Haut auf dem Boden und an der Wand bildet. Diese wird dann mit Aceton wiederholt und bis zur Erschöpfung ausgekocht und der Kolben mit der Gutta gewogen.

Für die rasche, annähernd genaue Bestimmung der Harze in gereinigter Guttapercha hat Obach (a. a. O. S. 57) ein Verfahren ausgearbeitet, das darauf beruht, eine gewogene Menge Material mit einem bestimmten Volumen an Lösungsmitteln zu überschichten und nach längerem Stehen das spez. Gewicht der entstandenen Lösung zu bestimmen. Der von Obach verwandte Apparat besteht aus zwei mit Stopfen versehenen Glaszylindern, die durch Röhren kommunizieren. Der eine wird mit der Guttapercha, der andere mit einer gemessenen Menge Äther gefüllt. Man drückt dann diesen in den ersten Zylinder hinüber, wo er längere Zeit über der Guttapercha verweilt. Dann wird

er in den zweiten Zylinder zurückgedrückt und das spez. Gewicht direkt mit einer in diesem befindlichen Spindel, die mit Thermometer versehen ist, abgelesen. Der Apparat steht in einem Holzgehäuse mit Glasscheiben vorn und hinten, auch ist dafür gesorgt, daß kein Äther verdunsten kann. In für diesen Spezialzweck angefertigten Tabellen liest man aus dem gefundenen Gewicht der ätherischen Harzlösung sofort den Harzgehalt in Prozenten ab.

Eine von van Romburgh stammende, sehr wertvolle Untersuchungsmethode, bei der in einer Probe die mechanischen Verunreinigungen, Harz und Gutta, bestimmt werden, ist die folgende:

1 g der zu untersuchenden Guttapercha wird in einem 100-cem-Meßkölbchen mit 80 cem Chloroform unter zeitweiligem Umschütteln ca. 1 Stunde am Rückflußkühler im Wasserbade erwärmt. Dann läßt man erkalten und füllt bis zur Marke mit Chloroform auf. Von der Mischung wird die Lösung schnell durch einen zuvor mit Chloroform ausgezogenen Watte- und Glaswollepfropfen, der in das Rohr eines Trichters gesteckt ist, abfiltriert. Das Trichterrohr soll ca. 20 cm lang sein und einen lichten Durchmesser von 3 mm haben. Die ersten 50 cem des Filtrates bringt man in einen gewogenen, weithalsigen Erlenmeyer-Kolben, dessen Inhalt etwa 200 cem beträgt. Dann destilliert man das Chloroform ab, wobei dafür gesorgt wird, daß der Rückstand als gleichmäßige Schicht an den Wandungen verteilt ist, und trocknet den in heißes Wasser gestellten Kolben in einem Strom trockenem Kohlendioxyds. Das Gefäß wird nach dem Abkühlen gewogen. Die Gewichtszunahme des Kolbens gibt, mit 2 multipliziert, die Menge der löslichen Substanz. Die Differenz zwischen dem Gewicht der angewendeten Menge und dem der in Lösung gegangenen, ist die mechanische Verunreinigung. Zur Bestimmung der Gutta bzw. des Harzes wird das mit Inhalt gewogene Glaskölbchen dreimal am Rückflußkühler mit Aceton ausgekocht. Die Acetonlösung wird jedesmal abgegossen. Beim Kochen und beim Abgießen des Acetons ist darauf zu achten, daß die Masse sich nicht zu Klumpen zusammenballt, weil dadurch die Extraktion behindert wird. Den Rückstand löst man wieder in Chloroform, um nochmals eine fest an der Wandung hängende, dünne Schicht zu haben, und destilliert ab. Hiernach wird nochmals mit Aceton extrahiert, um sicher zu sein, daß alles Lösliche auch wirklich herausgenommen ist. Der nun verbleibende Rückstand wird im Kohlendioxydstrom getrocknet und zur Wägung gebracht. Das Gelöste ist die Harzsubstanz, das Ungelöste die Gutta. Die Mengen werden, mit 2 multipliziert, auf Ausgangsmaterial minus Wasser berechnet.

5. Die Bestimmung des Erweichungspunktes stammt gleichfalls von Obach. Sie wird in folgender Weise ausgeführt. Gleiche Streifen verschiedener zu untersuchender Sorten bzw. fertiger Waren werden in einem Rahmen durch Federn unter Spannung erhalten. Der Apparat steht in einem mit Thermometer versehenen und geheizten Wasserbade und ist derart eingerichtet, daß in dem Augenblick, in dem die Feder die weichgewordene Guttapercha wegdrückt, ein elektrisches Läutewerk ertönt, worauf man die Temperatur abliest. Auch die Zeit,

die eine geschmolzene Probe gebraucht, um wieder zu erhärten, wird gemessen.

6. Die außer dem Erweichungspunkt wichtigen mechanischen und physikalischen Prüfungen werden dem Gebrauchszweck entsprechend ausgeführt. Die Methoden sind die gleichen wie die bei den Kautschukwaren beschriebenen. Vor allem bedürfen die elektrischen Eigenschaften, der Isolationswiderstand, die Induktionskapazität und die Durchschlagsfestigkeit genauester Messung nach exakten Methoden. Gerade hierbei zeigen die verschiedenen Sorten stark voneinander abweichende Werte. Auf Einzelheiten derselben kann hier nicht eingegangen werden und muß auf das Spezialwerk von Obach verwiesen werden.

b) **Balata.** Der einzige natürliche Ersatz für Guttapercha ist die Balata. Sie ist der geronnene Milchsaft eines gleichfalls zu den Sapotaecen gehörigen großen Baumes *Mimusops Balata* oder *Sapota Mülleri*. Die *Mimusopeen* sind weit verbreitet und kommen in Jamaica, Trinidad, Venezuela, Guayana, im Gebiet des Amazonenstromes und in den ehemals deutschen afrikanischen Kolonien vor.

Die wertvolle Substanz der Balata ist eine Gutta neben sehr viel Harz.

Die Untersuchung schließt sich vollkommen den für Guttapercha gemachten Angaben an. Zu Isolierungszwecken wird unvermischte Balata ihres niedrigen Erweichungspunktes wegen nicht gebraucht.

In großer Menge dient sie für die Herstellung von Treibriemen und auch als Zusatz für viele Kautschukartikel, die stark mechanisch beansprucht werden. Ferner wird sie Mischungen von Kautschuk hinzugesetzt, um eine langsamere Vulkanisation zu erzielen.

---

# Mechanisch-technologische Prüfung von vulkanisierten Gummiwaren.

Von

Professor **K. Memmler**, Dipl.-Ing.,

Abteilungsvorsteher am Staatl. Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem.

Die vielgestaltige Verwendung von Gummierzeugnissen in fast allen Zweigen der Technik liegt vorwiegend begründet in den eigenartigen mechanischen und technologischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks, seiner Elastizität und Festigkeit. Trotzdem ist die mechanisch-technologische Prüfung von vulkanisierten Gummiwaren eines derjenigen Gebiete wissenschaftlich-methodischer Materialprüfungstechnik, das sich noch in den Entwicklungsstadien befindet; durch die planmäßigen Arbeiten des Staatlichen Materialprüfungsamtes (im folgenden als Mat.-Pr.-Amt bezeichnet) zu Berlin-Dahlem (vgl. die einschlägigen Arbeiten von Memmler-Schob in den Mitteil. aus dem Kgl. Materialprüfungsamt 1909/IV, 1911/IV, 1912/III, 1913) ist eine Grundlage geschaffen worden, die den systematischen Ausbau des Gebietes ermöglicht und nunmehr auch in wissenschaftlichen Prüfungsämtern und Industrielaboratorien eifrig betrieben wird. Ältere Arbeiten auf diesem Gebiete z. B. von Heinzerling und Pahl (vgl. „Verhandl. zur Förderung des Gewerbefleißes“ 1891 und 1892) u. a. greifen meist rein materialtechnische Probleme auf, ohne vorher wichtige prüfungstechnische Fragen, wie zweckmäßigste Probenform, Versuchsart, Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch Probenform u. a. studiert und erörtert zu haben. Die Ergebnisse dieser Arbeiten können daher nur sehr beschränkten Geltungsbereich beanspruchen. Eine Übersicht über die bis zum Jahre 1910 vorhanden gewesene Fachliteratur auf diesem Gebiete vermittelt das Werk von Hinrichsen-Memmler, „Der Kautschuk und seine Prüfung“, Leipzig 1910, S. Hirzel.

In bezug auf prüfungstechnische Einzelheiten der mechanisch-technologischen Gummiprüfung müssen vier große Gruppen von Gummiwaren unterschieden werden, nämlich:

- a) Weichgummiwaren,
- b) Hartgummiwaren,
- c) Gummi als Isolierstoff besonders in der Elektrotechnik, wobei er sowohl als Weichgummi (Gummiaderleitungen u. dgl.) als auch als Hartgummi Verwendung finden kann (Schalterfüße, Kappen u. dgl.),
- d) Gummi als Bedeckung von Geweben, z. B. Ballonstoffe u. a.

Im Vordergrund des Interesses vom materialprüfungstechnischen Standpunkte aus steht von diesen Gruppen der Weichgummi, weil bei ihm seiner Eigenarten wegen besondere Maßnahmen hinsichtlich Probenform und Versuchsarten erforderlich sind. In der nachfolgenden kurzen Abhandlung des Gesamtgebietes nimmt deswegen die Erörterung der Prüfung des Weichgummis den breitesten Raum ein.

### a) Weichgummiprüfung.

Die Verwendung von Weichgummi (Begriffserklärung siehe im vorhergehenden Abschnitte Kautschuk und Kautschukwaren) zu Bedarfsartikeln der Technik und des täglichen Lebens des Kulturmenschen ist eine außerordentlich vielgestaltige. Es gibt kaum irgendeinen wichtigen Zweig neuzeitlicher Technik, der nicht in irgendeiner Form sich des Weichgummis als Hilfsstoff bedient.

Wünschens- und erstrebenswert wäre nun, die mechanisch-technologische Weichgummiprüfung so auszubauen, daß diese Prüfung unmittelbar am fertigen Gebrauchsstück oder an aus ihm herausgeschnittenen Probestücken ausgeführt und die Beanspruchung beim Versuch derjenigen des Stückes im Gebrauch angepaßt wird. Dem stehen aber erhebliche Schwierigkeiten entgegen, die eingehend erörtert sind in der Arbeit Memmler-Schob, „Über den allgemeinen Charakter der mechanischen Weichgummiprüfung“, Mitteilg. a. d. Kgl. Mat.-Pr.-Amt 1911, Heft IV) und auf die des näheren an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann. Der derzeitige Stand der Weichgummiprüfung läßt es nur zu, eine reine Güteprüfung anzuwenden derart, wie wir sie schon bei den Metallprüfungen, der Prüfung des Zementes u. a. anwenden; diese Prüfung wird sich beschränken müssen auf die Feststellung der Festigkeits- und elastischen Eigenschaften einer Gummi Mischung, unabhängig von der Art und Weise, wie die aus der Mischung hergestellten Gebrauchsstücke (Schläuche, Scheiben, Ringe, Puffer, Formstücke u. a.) in der Praxis beansprucht werden. Wo angängig, wird man natürlich auch aus den fertigen Gebrauchsstücken Probestücke zur Prüfung entnehmen, jedoch möglichst in der Normalprobenform, damit eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse verschiedener Prüfungen und Prüfungsstellen ermöglicht wird.

Die mechanisch-technologische Weichgummiprüfung wird hiernach im wesentlichen den Zweck zu erfüllen haben, Weichgummimischungen der verschiedensten Zusammensetzung zu bewerten hinsichtlich ihrer wichtigsten mechanischen Eigenschaften und mit Hilfe dieses Wertmaßstabes zu kennzeichnen als für diesen oder jenen Verwendungszweck im fertigen Gebrauchsstücke mehr oder weniger geeignet. Die praktische Erfahrung des Fabrikanten über im Gebrauch für bestimmte Verwendungszwecke bewährte Mischungen wird hier zunächst eine Grundlage zu bilden haben für den weiteren Ausbau der Weichgummiprüfung, dessen Endziel es sein muß, auch in weiten Kreisen der Abnehmer und Prüfstellen Kenntnis darüber zu verbreiten, welche Anforderungen in mechanisch-technologischer Hinsicht an Gummiquali-

täten für diesen oder jenen praktischen Verwendungszweck zu stellen sind. Wo in dieser Hinsicht gewisse Grenzwerte der Festigkeitseigenschaften für Weichgummimischungen bestimmter Arten von Gebrauchsstücken (z. B. Automobilbereifung) bereits durch planmäßige wissenschaftliche Versuche gewonnen sind, sind diese bei den einzelnen unten beschriebenen Versuchsarten aufgeführt.

Nach dem derzeitigen Stande der Erfahrungen ermöglicht die sicherste Charakteristik von Weichgummimischungen der Zugversuch und die mit ihm in Zusammenhang stehenden Proben, wie die Dehnungs- bzw. Streck-Elastizitäts-Probe. Zur weiteren Charakteristik können herangezogen werden die Stoßelastizitätsprobe, die Zermürbungsprobe, der Abschleifversuch und die Eindruckhärteprobe.

### 1. Zugversuche.

Als zweckmäßigste Probenform hat sich bislang die sog. Ringprobe erwiesen, d. h. ein geschlossener Ring mit rechteckigem Querschnitt; als gebräuchliche Normalabmessungen haben sich im Materialprüfungsamt herausgebildet: Ringdicke 6 mm, Innendurchmesser 44,6 mm; Außendurchmesser 52,6 mm, Breite 4 mm. Ein solcher Ring ist entweder aus der in Plattenform vorliegenden Weichgummiprobe von 6 mm Dicke herauszustanzen oder auf der Drehbank herauszuschneiden bzw. aus schlauchförmigen Probestücken durch Abstechen solcher Ringe herzustellen.

Aus fertigen Gebrauchsstücken wird sich der ringförmige Probekörper in den Normalabmessungen nur selten herausarbeiten lassen. Wenn er in anderen als den Normalabmessungen Verwendung findet, ist zu beachten, daß die Versuchsergebnisse besonders hinsichtlich der Zerreißfestigkeit nicht vergleichbar mit derjenigen des Normalringes sind. Nach Versuchen von Memmler-Schob („Einige Eigentümlichkeiten der ringförmigen Probe“, Mitteilg. a. d. Kgl. Mat.-Pr.-Amt 1911, Heft 4) ergeben sich besonders bei den aus hochwertigen Gummimischungen hergestellten Vulkanisaten mit zunehmendem Querschnitt des Ringes kleinere Werte für die Zerreißfestigkeit in  $\text{kg/cm}^2$ , während die Dehnungsmessung durch den Probenquerschnitt nicht beeinflußt wird. Vergleichende Zugversuche mit verschiedenen Gummisorten sollten daher stets an Proben mit gleichen Abmessungen ausgeführt werden.

Umfassende Versuche der gleichen Verfasser (Über den Einfluß der Probenform auf die Festigkeitsergebnisse, Mitteilg. a. d. Kgl. Mat.-Pr.-Amt 1909, Heft 4) haben ferner erwiesen, daß die Verwendung stab- oder streifenförmiger Proben für den Zugversuch mit Weichgummi sich nicht empfiehlt; selbst bei Anwendung eines profilierten Stabes, also mit Verbreiterungen an den Enden zwecks Einspannung in den Einspannklauen der Prüfmaschine, ergeben sich versuchstechnische Schwierigkeiten und können nicht einwandfreie Ergebnisse gewonnen werden. Wenn irgend zugänglich, vermeide man also stabförmige Zugproben und verwende die ringförmige Probe.

Bei vergleichender Prüfung verschiedener Gummimischungen werden Felle, welche aus diesen durch die übliche Vorbehandlung auf Walzen und Kalandern hergestellt sind, durch Dublieren auf die erforderliche Dicke gebracht und in rechteckigen Formen entweder in einer sog.

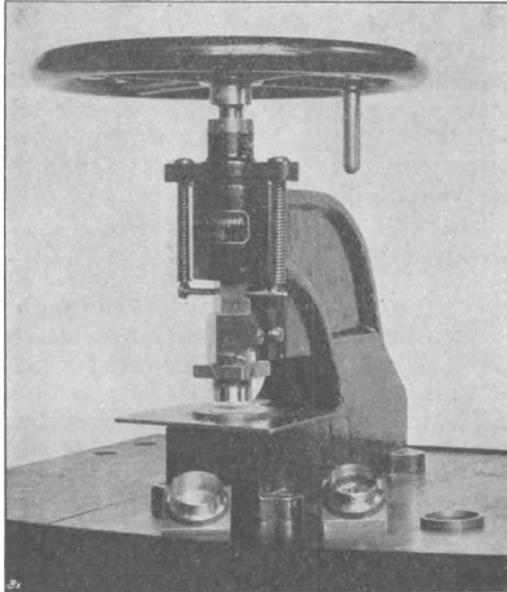


Fig. 1. Schoppersche Stanzpresse.

Plattenpresse oder in geschlossener, fest verschraubter Form im Kessel beheizt (vulkanisiert). Hierbei werden zweckmäßig mindestens drei Vulkanisierungsstufen für jede Mischung vorgesehen; eine Platte ist den normalerweise für die betreffende Mischung in Frage kommenden Vulkanisierungsbedingungen (Dampfdruck und Hei-

zudauer), eine zweite einer um etwa 25% kürzeren, eine dritte einer um etwa 25% längeren Zeitdauer der Vulkanisation zu unterwerfen. Dies geschieht, um den Einfluß der Vulkanisationsbedingungen auf den Ausfall der Ergebnisse des Zug-

versuches für die zu prüfende Mischung und damit die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Vor Inangriffnahme der Probenentnahme bzw. der Zerreiversuche selbst lagert die Probeplatte zweckmäßig einige Tage.

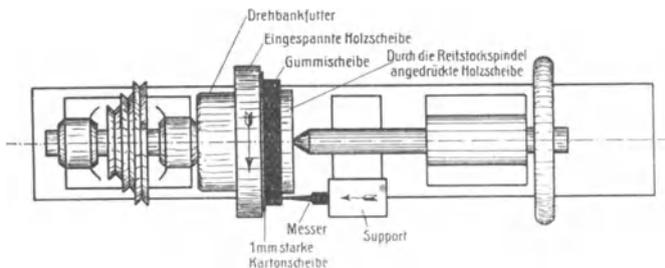


Fig. 2. Herstellung der Proberinge auf der Drehbank.

Das Herausstanzen der Proberinge geschieht am einfachsten mit Hilfe einer Schopperschen Stanzpresse, die in Fig. 1 dargestellt ist. Zur Erzielung rechteckigen Querschnittes des Proberinges ist es nach den Arbeiten von Memmler-Schob (s.o. Mitteilg. a. d. St. Mat.-Pr.-Amt 1909) erforderlich, den Ring in den Normalabmessungen nicht mit einem

einzigem Stanzmesser-schnitt, sondern durch drei hintereinander geführte Schnitte mit verschiedenen Messern zu erzeugen.

Das Herausschneiden von Ringen auf der Drehbank veranschaulicht Fig. 2.

Beide Herstellungsverfahren können mit gleich gutem Erfolge benutzt werden, denn es ist weder beim Stanzen noch beim Drehbankschneiden eine praktisch meßbare Vorbeanspruchung des Materials zu gewärtigen. Man wird aber gut tun, bei vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Materialien tunlichst das gleiche Herstellungsverfahren anzuwenden. Das Ausstanzen der Ringe ist einfacher und erfordert auch weniger Zeitaufwand als das Drehbankschneiden; letzteres Verfahren bietet hingegen den Vorteil, daß Proberinge beliebiger Abmessungen herstellbar sind.

Das Abstechen von ringförmigen Abschnitten aus Gummischläuchen geschieht in der Weise, daß das Schlauchstück auf einen Holz-

dorn aufgezogen wird, der auf der Drehbank eingespannt ist; mit dem am Support befindlichen Schnittmesser sind dann zwei parallel verlaufende Schnitte im Abstände der gewünschten Dicke des Gummiringes zu führen.

Zur Ausführung des Zugversuches mit Ringproben wird zweckmäßig die Gummiprüfmaschine Bauart Schopper-Dalén benutzt. Die Maschine (siehe Fig. 3) mit vertikal angeordneter Zugachse hat hydro-



Fig. 3. Gummiprüfmaschine „Schopper-Dalén“.

lischen Antrieb (Wasserleitungsdruck) und eine Neigungswage als Kraftmesser; sie ist für eine Krafterleistung von 100 kg gebaut. Durch den Ausschlag des Pendels der Neigungswage, das durch Sperrklinken auf der beim Zerreißen des Proberinges erreichten Höchstlage festgehalten wird, wird an der Bogenskala die Zerreißbelastung bestimmt. Das Charakteristische dieser Maschine ist die Einspannung des ringförmigen Probekörpers. Der Ring wird über drehbare Einspannrollen gelegt, von denen die untere am Kolben des Krafterzeugers befestigt ist, während die obere mit dem Kraftmesser in Verbindung steht. Die untere Einspannrolle erfährt bei der Auf- und Abwärtsbewegung des Kolbens zwangsläufig eine Drehung. Der über die Einspannrolle gelegte Probering nimmt an dieser Drehung teil, teilt sie der oberen, frei in Kugellagern drehbaren Einspannrolle mit und wandert so während der Dauer des ganzen Versuches über die Rollen. Dadurch wird der Ring auf seiner ganzen Länge während des Versuches gleichmäßig auf Zug beansprucht, was bei feststehenden Rollen hinsichtlich des auf den Rollen aufliegenden Ringabschnittes nicht der Fall sein würde. Die Messung der Dehnung der Probe erfolgt durch Feststellung des jeweiligen Abstandes der beiden Einspannrollen voneinander. Die seitlich neben den Einspannrollen angebrachte Skala mit Teilung nach mm und % der ursprünglichen Länge des Proberinges wird in einer Führungsleiste entsprechend der fortschreitenden Längung des Proberinges durch einen mit der unteren Einspannrolle verbundenen Mitnehmer abwärts bewegt und gleitet damit unter dem Zeiger (Nonius), der an der oberen Rolle befestigt ist, so daß die jeweilig vorhandene Dehnung der Probe während des Versuchs abgelesen werden kann, während beim Reißen der Probe die Bewegung der Dehnungsskala stillgelegt wird und die Stellung der Dehnungsskala zum Zeiger an der oberen Einspannrolle die erreichte Zerreißdehnung der Probe anzeigt.

Die Schoppermaschine ist neuerdings mit einem von Schob konstruierten selbsttätigen Schaulinienzeichner ausgerüstet, mit dem bequem die Formänderungskurve des Ringes sowohl bei Be- als auch bei Entlastung aufgezeichnet werden kann. Besonders die Aufzeichnung der Entlastungskurve ermöglicht es, den Grad der sog. elastischen Hysterese (siehe Abb. 4) des Weichgummis in verschiedenen Zusammensetzungen zu ermitteln. Diese elastische Hysterese ist mehrfach zum Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen über das elastische Verhalten von Weichgummi gemacht worden. Shedd und Ingersoll (Phys. Rev. 70, Heft 2; 1904) haben hieran Betrachtungen über die Elastizitätsgrenze und den E-Modul des Weichgummis in Abhängigkeit von der Temperatur geknüpft. (Näheres hierüber siehe in Hinrichsen-Memmler, „Der Kautschuk usw.“, S. 227.)

Da die Geschwindigkeit, mit der der Zugversuch durchgeführt wird, beträchtlichen Einfluß auf das Ergebnis hat, so empfiehlt es sich, stets mit bestimmter Streckgeschwindigkeit beim Versuch vorzugehen. Im Materialprüfungsamt wird je nach der Dehnbarkeit des Materials in der Regel mit einer Streckung von 100 bis 250%/Min. gearbeitet.

Andere Maschinenarten für Weichgummiprüfung setzen meist band- oder stabförmige Probenform voraus. Solche Maschinen sind die von

Breuil, Schwartz, Delaloe u. a. Beschreibungen und näheres über diese Maschinen siehe in dem mehrfach erwähnten Werke von Hinrichsen-Memmler.

Den allgemeinen Verlauf eines Zugversuchs mit Weichgummi kennzeichnet die graphische Darstellung der Dehnungskurve bei der Belastung (ausgezogene Linie) und Entlastung (gestrichelte Linie) in Fig. 4, wobei jedoch zu bemerken ist, daß die Schaulinie je nach der Gummisorte Verschiedenheiten hinsichtlich der Lage der Wendepunkte der Kurve u. dgl. aufweisen kann. Im Gegensatz zum Verlaufe der Dehnungs-

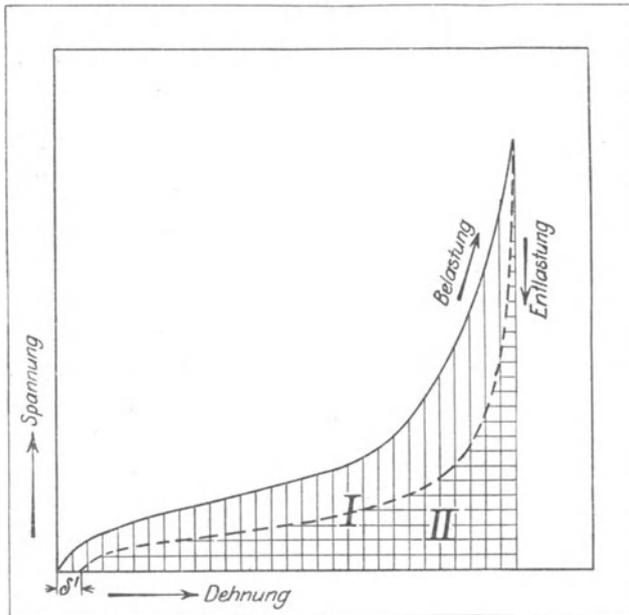


Fig. 4. Dehnungsschaubild von Weichgummi bei Be- und Entlastung (Hysteresisschleife).

schaulinie für Eisen und Stahl zeigt die Kurve für Weichgummi, daß bei den niederen Spannungen die großen Längenänderungen erfolgen und mit wachsender Spannung die Zunahme der Dehnung immer kleiner wird; schließlich verläuft die Dehnungskurve nahezu asymptotisch zur Ordinatenachse, d. h. die Probe erfährt trotz fortgesetzter Laststeigerung keine nennenswerte Längenänderung mehr.

Zur Bestimmung der bleibenden Längenänderung von Weichgummi nach bestimmter Zugbeanspruchung dienen Streckelastizitätsproben, die zweckmäßig ebenfalls an Normalringproben ausgeführt werden. Im Materialprüfungsamt werden hierzu Normalringproben in einer besonderen Prüfeinrichtung über 2 Rollen von etwa 25 mm Durchmesser gelegt; auf 50 % der beim einfachen Zugversuch in der Schoppermaschine gefundenen

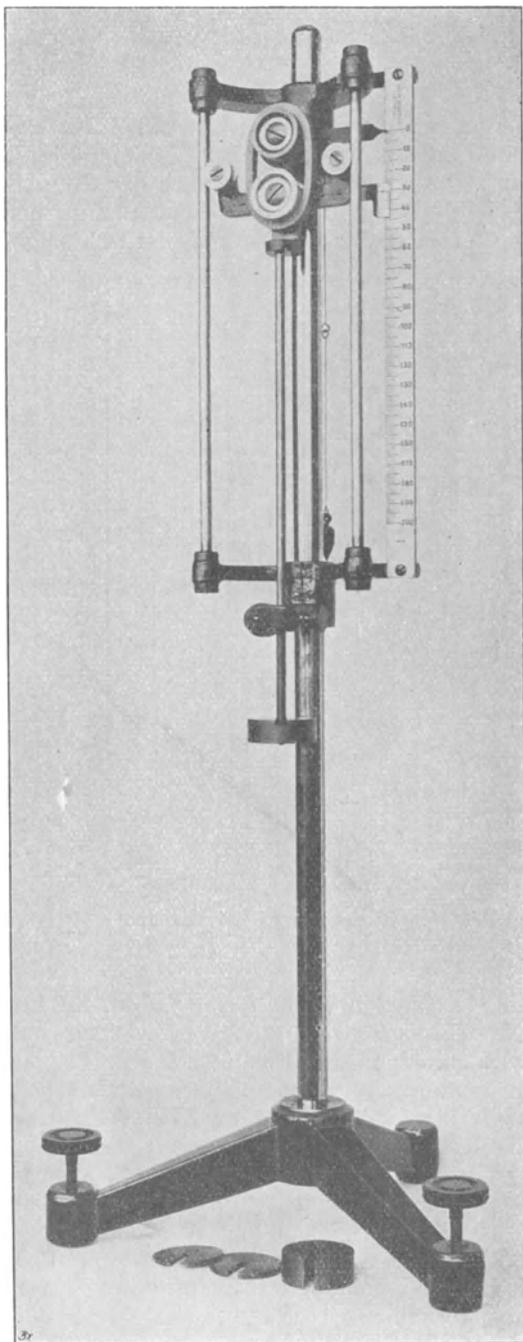


Fig. 5. Dehnungsmesser Bauart Martens-Schopper.

mittleren Zerreidehnung des betreffenden Weichgummis gestreckt und 1 Stunde lang konstant unter dieser Streckung gehalten. Zur Bestimmung der bleibenden Längenänderung, die die Probe hierbei erfährt, wird ein Dehnungsmesser Bauart

Martens-Schopper nach Fig. 5 verwendet. Auch hierbei wird die Ringprobe zunächst vor dem Versuch über 2 Rollen der gleichen Abmessungen wie diejenigen der Zerreimaschine gelegt. Die untere Rolle ist beweglich und kann mittels daran befestigten Tellers durch kleine Aufsatzgewichte belastet werden. Die unbeanspruchte Probe wird vor dem Versuch in diesem Apparat soweit belastet, da sie in eine nahezu gestreckte Form gebracht wird und die Entfernung zwischen den beiden Rollen des Apparates 30 mm beträgt. Die Messung der bleibenden Dehnung der durch Streckung beanspruchten Probe erfolgt dann nach dem Versuch in der Weise, da die Probe wiederum im Dehnungsmesser mit der vorher zur Erreichung von 30 mm Rollenentfernung benötigten Last gespannt wird und dann an der seitlich angebrachten Skala die Längung der Probe 5 und 60 Minuten und 24 Stunden nach dem Herausnehmen aus der Streckvorrichtung gemessen wird.

## 2. Druckversuche.

Druckversuche werden zur Charakterisierung von Weichgummi seltener herangezogen. Bestimmte Normalversuchsverfahren haben sich deswegen auch noch nicht herausgebildet. Der Druckversuch wird entweder mit Gummipplatten oder Gummizylindern auszuführen sein; nur in den seltensten Fällen wird es hierbei möglich sein, die Bruchbelastung zu ermitteln; man wird sich daher darauf beschränken müssen, die gesamte und bleibende Zusammendrückung unter und nach bestimmten Belastungsstufen zu ermitteln.

## 3. Stoßelastizitätsprobe.

Eine wichtige Ergänzung der oben beschriebenen Streckprobe zur Ermittlung des elastischen Verhaltens von Weichgummi bildet die Stoßelastizitätsprobe. Hierzu dient der in Fig. 6 wiedergegebene Apparat Bauart Schob (zu beziehen von der Firma Schopper, Leipzig).

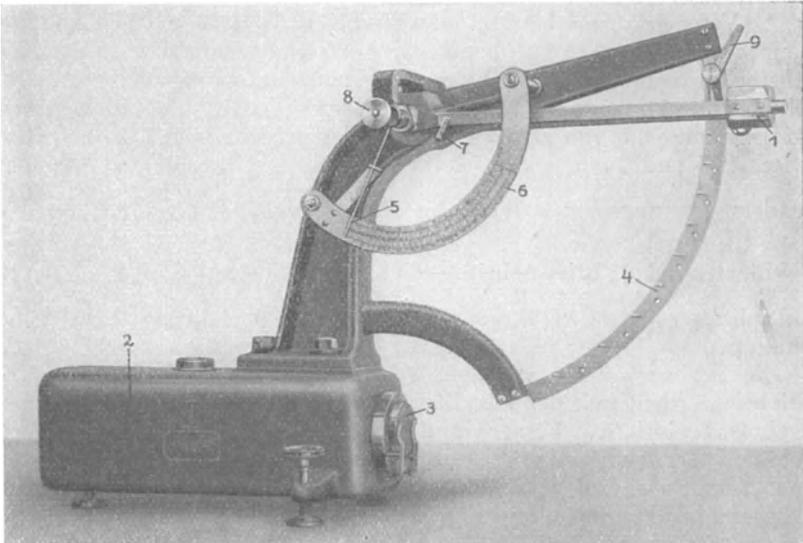


Fig. 6. Elastizitätsprüfer für Weichgummi (Pendelhammer 5 cm/kg).  
Bauart Schob.

Der Apparat ist ein sog. Pendelhammer, mit 5 cmkg maximaler Schlagarbeit. Das in Kugellagern bewegliche Pendel mit dem Stoßgewicht (1) von 200 g als Pendellinse kann längs des Kreisbogens (4) bis zur Klinke (9) angehoben und eingeklinkt werden; die Klinke kann in 10 verschiedenen Höhen am Kreisbogen (4) festgelegt werden. Die größte Fallhöhe beträgt 25 cm. Nach Auslösen der Halteklinke schlägt das Pendel gegen die scheibenförmige Gummiprobe (3), die senkrecht unter der Pendelachse am Amboßgestell des Apparates mit Hilfe leichter Blattfedern befestigt wird. Ein auf der Pendelachse angebrachter Mit-

nehmer (7) bewirkt, daß kurz vor dem Aufschlagen des Pendelgewichtes auf die Gummiprobe der Zeiger (5) von der Nase des Mitnehmers ergriffen wird und infolgedessen beim Rückprall des Pendels bis zu dessen erreichter Höchststellung mitgenommen wird und daselbst liegen bleibt, so daß die Rückprallhöhe des Pendels auf der Teilung des Bogens (6) abgelesen werden kann. Die Bogenteilung (6) ist nach Prozenten der Fallhöhe ausgeführt, so daß unmittelbar der elastische Wirkungsgrad

$\eta_{el}$ , d. h. das Verhältnis  $\frac{\text{Rückprallhöhe}}{\text{Fallhöhe}}$  des Pendels bzw. Verhältnis  $\frac{\text{wiedergewonnene}}{\text{aufgewendete}}$  Arbeit in Prozenten der aufgewendeten Arbeit ab-

gelesen werden kann. In Fig. 4, S. 1259, stellt die unter der Belastungslinie liegende senkrecht schraffierte Fläche (I) die bei der Formänderung aufgewendete Arbeit dar, während die unter der Entlastungslinie liegende wagerechte schraffierte Fläche (II) die vom Gummi wieder zurückgegebene Arbeit angibt; der elastische Wirkungsgrad  $\eta_{el}$  entspricht somit dem Verhältnis II:I.

Als Versuchskörper benutzt man hierbei in der Regel die beim Herausstanzen der Normalzugprobe aus der Weichgummiplatte entfallende Scheibe, also eine Scheibe von 6 mm Dicke und etwa 36—44 mm  $\varnothing$ . Der Scheibendurchmesser kann in weiteren Grenzen schwanken, hingegen ist die Scheibendicke von Einfluß auf das Versuchsergebnis. Bei Scheiben zwischen 5 und 7 mm Dicke ist beim Arbeiten mit voller Fallhöhe des

Pendels der abgelesene Wert für  $\eta_{el}$  zu multiplizieren mit  $\frac{11}{s+5}$

( $s$  = Plattendicke); beim Arbeiten mit halber Fallhöhe ist mit  $\frac{15}{s+9}$  zu multiplizieren, um den Vergleichswert für die 6 mm dicke Scheibe zu erhalten.

Die Proben müssen vor dem Versuch sorgfältig mit Talkum eingerieben werden, weil der Oberflächenzustand der Probe das Versuchsergebnis beeinflußt. Ferner muß beim Versuch wegen der starken Abhängigkeit der Elastizität des Weichgummis von der Wärme die normale Versuchswärme von 20° C möglichst genau eingehalten werden. Näheres über Konstruktion und Einzelheiten des Apparates und Versuchsergebnisse vgl. Schob, Ein neuer Elastizitätsprüfer für Weichgummi, Mitteilg. a. d. Staatl. Mat.-Prüf.-Amt 1919, 228.

#### 4. Zermürbungsprobe.

Für die Verwendung von Weichgummi als Radbereifung, besonders für Lastwagen-Massivreifen, spielt die Frage der Zermürbung des Gummis eine nicht unbedeutende Rolle. Je nach den Qualitätseigenschaften der verwendeten Mischung erfahren solche Massivreifen unter der dauernden Belastung durch die Wagenlast und der gleichzeitig beim Fahren eintretenden Erwärmung im Innern eine mehr oder weniger starke Zermürbung, d. h. Zermahlung des Gummis, die bei schlechten Qualitäten soweit gehen kann, daß sich im Innern des Weichgummi-

belages der Reifen ein Hohlraum bildet, der bei starker Erwärmung durch auftretende Gasbildung unter stärkeren inneren Druck gesetzt wird und infolgedessen schließlich zum Aufplatzen des Reifens führt.

Diese Beanspruchung ahmt der Zermürbungsapparat nach Martens, wie er im Staatlichen Materialprüfungsamt konstruiert und in Gebrauch ist, nach und bietet dadurch einen gut brauchbaren Vergleichsmaßstab für die Bewertung von Massivreifen-Weichgummi. Den Apparat veranschaulicht Fig. 7.

Die kugelförmigen Probekörper (30 mm  $\phi$ ), die aus dem Massivreifenmaterial herausgearbeitet werden, laufen dabei in einer kreisförmigen Rinne mit V-Profil einer auf dem

Tisch aufgeschraubten Gußeisenplatte und werden von oben her durch die aufgesetzten Gewichtsscheiben (Normalbelastung 50 kg) belastet. Durch den fortgesetzten Umlauf der belasteten Kugel in der Rinne erfährt das Material mit der Zeit im Innern je nach seiner Qualität eine mehr oder weniger starke Zermürbung, die schließlich soweit fortschreiten kann, daß die Kugel zum Aufplatzen kommt. Als Gütemaßstab gilt die Zahl

der Umdrehungen des Apparates bis zum Aufplatzen der Kugel, und zwar wird nach folgender Güteskala beurteilt:

Zermürbungsklasse:

1	10 000	Umdrehungen	ohne jede innere Zermürbung
2	10 000	„	beginnende innere Zermürbung
3	9999 bis 7000	Umdrehungen	} bis zum Zerplatzen der Kugel
4	6999 „ 5000	„	
5	4999 „ 3000	„	
6	2999 „ 2000	„	
7	1999 „ 1000	„	
8	999 „ 500	„	
9	499 „ 1	„	
10	0	„	

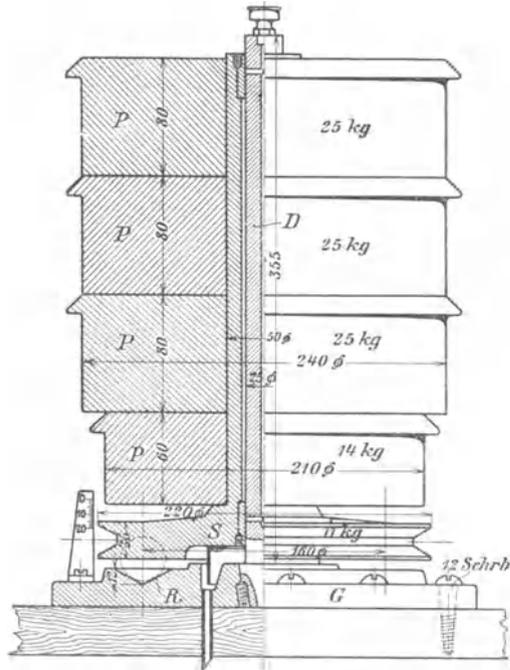


Fig. 7. Zermürbungsprüfer für Weichgummikugeln, Bauart Martens.

Für gute Qualitäten von Massivreifen soll hierbei mindestens die Zermürbungsklasse 4 erreicht werden.

### 5. Abschleifprobe.

Der Grad der Abschleifbarkeit von Weichgummi ist für manche Verwendungszwecke, besonders Gummiabsätze und Gummisohlen, von besonderer Bedeutung für die Qualitätsbewertung und daher zweckmäßig neben der Bewertung durch den Zugversuch zu ermitteln. Zur Prüfung auf Abschleifbarkeit wurde im Staatlichen Materialprüfungsamt ein Verfahren ausgebildet, das Fig. 8 veranschaulicht. Die zu prüfende Gummiprobe wird in Form einer kreisrunden Scheibe (entfallend beim

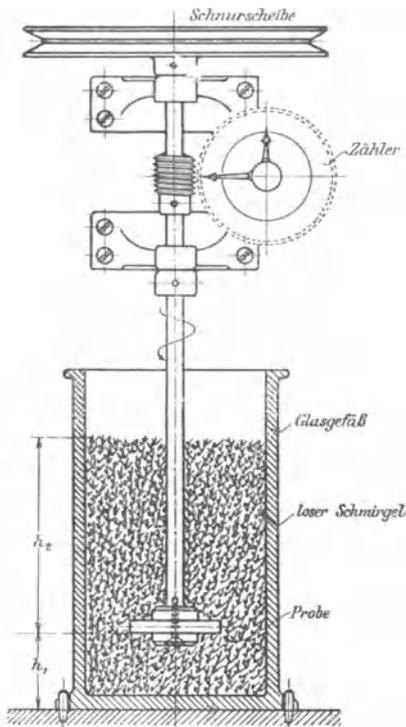


Fig. 8. Schleifapparat zur Prüfung von Weichgummi auf Abnutzung.

Herausstanzen der Ringe für die Normalzugprobe) am unteren Ende einer durch Motorantrieb drehbaren Spindel befestigt, die in ein zylindrisches, starkwandiges Glasgefäß (80 mm  $\varnothing$ , 185 bis 190 mm Höhe) hineinragt; das Gefäß ist bis zu bestimmter Höhe mit Schmirgel bestimmter Korngröße gefüllt. Man ermittelt bei diesem Verfahren den Gewichtsverlust der Probe infolge des Abschleifens nach einer bestimmten Zahl von Umläufen (in der Regel 10 000) im Apparat. Näheres über das Verfahren siehe Memmler-Schob, Abnutzungsversuche, Mitteilungen aus dem Kgl. Mat.-Prüf.-Amt 1912, 145).

### 6. Eindruckhärteproben.

Häufig gibt auch die Eindruckhärteprobe brauchbare Vergleichswerte für Weichgummi an die Hand. Einen hierzu zu verwendenden Apparat nach Martens, wie er im Staatlichen Materialprüfungsamt benutzt wird, zeigt Fig. 9. Der Apparat beruht auf dem Prinzip des in der Metallprüfung neuerdings

vielfach verwendeten Brinell-Härteprüfers. Eine kleine Stahlkugel, von obenher durch aufzusetzende Gewichte belastet, drückt in die untergeschobene Weichgummiprobe ein und die Tiefe des Eindrucks wird an einer kleinen Zeigervorrichtung mit Übersetzung abgelesen.

Weichgummi ist ein je nach Qualität, Zusammensetzung und Behandlung beim Mischen und Vulkanisieren mehr oder weniger stark der Alterung unterliegendes Produkt. Sonnenlicht und trockene Wärme begünstigen im allgemeinen besonders die Alterung, indessen können auch andere Umstände vorzeitige und schnelle Alterung bewirken. Mit der

Alterung gehen durchgreifende Veränderungen der mechanisch-technologischen Eigenschaften des Weichgummis vor sich, er verliert an Festigkeit, Dehnung und Elastizität, wird brüchig und spröde und damit für viele Verwendungszwecke nicht mehr brauchbar. Die Beurteilung von Weichgummi hinsichtlich des Grades, in dem er zur vorzeitigen Alterung neigt, ist daher für die Qualitätsbewertung von Weichgummimischungen von hervorragender Bedeutung. Da natürliche Alterungsproben im allgemeinen zu langen Zeitraum erfordern, so ist man bemüht, durch geeignete Verfahren eine beschleunigte Alterung der Proben hervorzurufen. Zu dem Zwecke werden die für die Normalproben vorgesehenen Stücke (Ringe und Scheiben) entweder der Einwirkung von Quecksilberdampflicht ausgesetzt oder aber, was sich im allgemeinen noch als wirksamer erwiesen hat, bestimmte Zeit lang trockener Wärme ausgesetzt. Im Staatlichen Materialprüfungsamt werden die Proben hierzu in einem Wärmeschrank, der durch Glühlampenbeheizung auf 85—90 °C gehalten wird, eingehängt und nach 1—7 Tagen Proben zur Prüfung durch Zugversuch oder Streckprobe, gegebenenfalls auch durch Stoßelastizitätsprobe entnommen. Die hierbei gewonnenen Versuchsergebnisse, in Vergleich gestellt zu den Ergebnissen nicht gealterter Proben der gleichen Mischungen geben Anhaltspunkte für den Grad der Alterungsfähigkeit der betreffenden Weichgummisorten. Minderwertige Qualitäten, insbesondere stark mit Altgummi versetzte geben schon nach kurzer Beheizungsdauer äußerlich ohne weiteres wahrnehmbare starke Veränderungen ihrer mechanischen Eigenschaften zu erkennen.



Fig. 9. Kugeldruckprüfer für Weichgummi nach Martens-Brinell.

## b) Hartgummiprüfung.

Für die mechanisch-technologische Prüfung von Hartgummi kommen, abgesehen von seiner Verwendung als Isoliermaterial in der Elektrotechnik (siehe Abschnitt c) besonders eigenartige Prüfverfahren kaum in Betracht. Im allgemeinen lassen sich die auch für andere Stoffe (Metalle und Holz usw.) gebräuchlichen Festigkeitsprüfungen und Probenformen ohne weiteres auch für Hartgummi anwenden. Vorwiegend werden in Frage kommen Druckversuche mit würfelförmigen oder auch zylindrischen Körpern zur Bestimmung der Druckfestigkeit und Druckelastizität und Biegeversuche mit streifenförmigen Probestücken, die an beiden Enden frei aufgelagert in der Mitte durch eine Kraft auf Biegung beansprucht werden; hierbei wird die Bruch- (Biege-)

Festigkeit und der Verlauf der Durchbiegungen unter stufenweise gesteigerter Biegebungsbeanspruchung zu ermitteln sein.

Normalien in bezug auf Probenform und Abmessungen haben sich bislang noch nicht herausgebildet. Die Proben werden zweckmäßig so zu bemessen sein, daß sie aus den fertigen Gebrauchsstücken herausgeschnitten werden können.

### c) Gummi als Isoliermaterial.

Als Isoliermaterial in der Elektrotechnik kann vulkanisierter Gummi sowohl in Form von Hartgummi (Schalterfüße, Kappen, isolierende Unterlagsplatten u. dgl.), als auch in Form von Weichgummi als Gummi-hülle in Gummiaderleitungen Verwendung finden.

In bezug auf mechanisch-technologische Erprobung des Gummis sind an dieser Stelle nur die für die Prüfung von Hartgummi gebräuchlichen Prüfmethode zu erörtern, da für die mechanische Prüfung von Gummiaderleitungen geeignete, allgemeiner verbreitete Prüfverfahren zur Zeit noch nicht vorliegen.

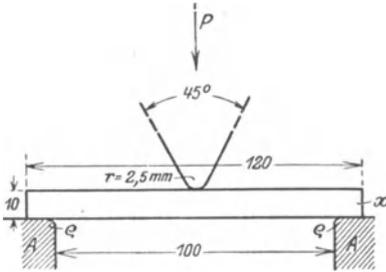


Fig. 10. Bestimmung der Biegefähigkeit.

Hartgummi als Isoliermaterial in der Elektrotechnik hat in Konkurrenz zu treten mit zahlreichen Isoliermaterialien aus anderen Rohstoffen, z. B. Bakelit, Preßspan, Galalith, Faturan, Stabilit u. a., vgl. hierzu Demuth, Die Materialprüfung der Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin 1920, J. Springer.

Für die mechanisch-technologische Prüfung solcher Stoffe sind neben der elektrischen Prüfung, die hier nicht zu erörtern ist, vom Verbande deutscher Elektrotechniker Prüfvorschriften für die gekürzte Untersuchung elektrischer Isolierstoffe aufgestellt worden, die in der Fassung vom 1. Juli 1921 folgende Prüfarten vorsehen:

1. Biegefestigkeit,
2. Schlagbiegefestigkeit,
3. Kugeldruckhärte,
4. Wärmebeständigkeit,
5. Feuersicherheit.

Als Normalform für die mechanische Prüfung sind Flachstäbe von 1 cm Dicke und 1,5 cm Breite vorgeschrieben.

**Biegefestigkeit.** Auszuführen sind: 5 Versuche im Anlieferungszustand, 5 Versuche nach 30 tägiger Lagerung in Petroleum bei Zimmertemperatur. Die Versuchsausführung hat nach Fig. 10 zu erfolgen. Die Kraft  $P$  greift in der Mitte zwischen den beiden Auflagern  $AA$  mit einer Druckfinne an. Für stoßfreie Belastung und einwandfreie Kraft-

messung ist Sorge zu tragen. Ferner ist darauf zu achten, daß die Probe auf den Widerlagern *AA* satt aufliegt. Die Probe ist mit einer stufenweise, bis 500 kg/qcm um je 50 kg/qcm steigenden Belastung, je 2 Minuten lang zu beanspruchen. Von 500 kg/qcm aufwärts ist in Stufen von 100 kg/qcm fortzuschreiten. Wenn der Stab die Belastung 2 Minuten getragen hat, ohne zu Bruch zu gehen, oder wenn die Gesamtdurchbiegung in der Mitte kleiner als 5 mm bleibt, gilt die Beanspruchung als ausgehalten. Für die Feststellung der Gesamtdurchbiegung genügt Messung mit dem Millimetermaßstab.

**Schlagbiegefestigkeit.** Auszuführen sind: 5 Versuche bei Zimmerwärme und 5 Versuche in Kälte von etwa  $-23^{\circ}\text{C}$  (nur bei Stoffen, die im Freien verwendet werden). Die Schlagbiegeversuche sind mit einem Normalpendelschlagwerk für 150 cm/kg vorzunehmen. Näheres über Abmessung der Schlagfinne, der Stützweite, Gestaltung der Auflager ergibt sich aus Fig. 11. Die Kälteproben sollen unmittelbar vor dem Einbringen in das Schlagwerk auf etwa  $-23^{\circ}\text{C}$  abgekühlt worden sein. Die Ergebnisse sind in cmkg/qcm anzugeben.

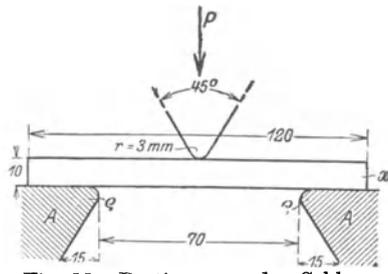


Fig. 11. Bestimmung der Schlagbiegefestigkeit.

**Kugeldruckhärte.** Auszuführen sind 3 Versuche. Eine Stahlkugel von  $D = 0,5\text{ cm}$  ist mit einem konstanten Druck  $P$  von 50 kg stoßfrei in die Probe einzudrücken. Gemessen wird die Eindringtiefe  $h$  nach 10 und 60 Sek. Aus dieser wird der Härtegrad  $H$  in kg/qcm nach der Formel berechnet:

$$H = \frac{P}{f} = \frac{P}{\pi \cdot D \cdot h} = \frac{C}{h}.$$

Die Eindrücke sollen in der Mitte der 15 mm breiten Proben liegen. Die Versuche sind bei 18 bis  $20^{\circ}\text{C}$  auszuführen.

**Wärmebeständigkeit.** Auszuführen sind 3 Versuche. Die Wärmebeständigkeit ist durch die Martensprobe mit einem Normalapparat nach Fig. 12 festzustellen. Die in senkrechter Lage von der Grundplatte  $g$  festgehaltene Probe  $p$  wird durch angehängten Gewichtshebel  $h$  mit der konstanten Biegespannung  $r = 50\text{ kg/qcm}$  belastet und in einem Wärmeschrank langsam erwärmt. Die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung soll 125 bis  $150^{\circ}\text{C}$  in der Stunde betragen. Ermittelt wird der Wärmegrad  $A g$ , bei dem der Hebel  $h$  um 3 mm auf 120 mm Länge absinkt, bzw. die Probe bricht.

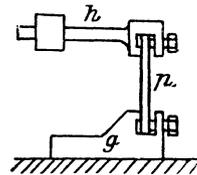


Fig. 12. Bestimmung der Wärmebeständigkeit.

Die Prüfung auf Feuersicherheit, wie sie die Vorschriften des Verbandes deutscher Elektrotechniker vorsehen, hat für Hartgummi untergeordnetes Interesse.

### d) Gummi als Bedeckung von Geweben.

Hauptanwendungsgebiete des Gummis als Bedeckung von Geweben meist in Form von Lösungen, die auf Streichmaschinen auf die Gewebe aufgebracht werden, sind Ballonstoffe und gummierte Stoffe für Mäntel, Unterlagen u. dgl.

Besondere Prüfverfahren mechanisch-technologischer Art haben sich für die Ballonstoffe herausgebildet, die natürlich lediglich zugeschnitten sind auf Verwendung gummierter Stoffe für diesen Verwendungszweck. Es sind dies neben der einfachen Zerreißprobe die sog. Zerplatzprobe, die Prüfung auf Dichtigkeit, d. h. Durchlässigkeit für Gas und die Prüfung auf Wärmedurchlässigkeit.

Zugversuche werden in der Regel an gewöhnlichen Festigkeitsprüfern mit 50 mm breiten Streifen von 360 mm Länge, die aus dem Stoff in verschiedenen Fadenrichtungen, also sowohl in der Kettrichtung als auch senkrecht dazu in der Schußrichtung (bei Diagonalstoffen auch in 4 unter 45° sich kreuzenden Richtungen) entnommen werden. Die Zugfestigkeit kann in kg auf 1 cm Breite oder auch als Reißlänge angegeben werden, wobei unter Reißlänge diejenige Länge verstanden wird, unter der der Streifen bei gleichbleibender Breite, an einem Ende aufgehängt, unter seinem Eigengewicht zu Bruch kommen würde. Da die Festigkeitseigenschaften der Stoffe wesentlich durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft beeinflusst werden, so müssen die Stoffe in einem Raum von bestimmter Luftfeuchtigkeit (65%) gelagert und geprüft werden.

Für die Ausführung der Zerplatzprobe wird im Staatlichen Materialprüfungsamt der Apparat Bauart Martens benutzt, der kreisrunde Scheiben aus Ballonstoff in den Abmessungen von 0,01 bis 0,3 qm freier Kreisfläche zu prüfen gestattet. Die kreisrunde Ballonstoffscheibe wird auf einer untergelegten Gummiplatte, die ihrerseits auf einer gehobelten Gußeisenplatte liegt, mittels Spannrings gasdicht aufgespannt. Unter die Ballonstoffscheibe wird komprimierte Luft aus einem Vorratsbehälter geleitet, bis die Stoffscheibe zum Zerplatzen gebracht wird. Der Luftdruck, der zum Zerplatzen erforderlich war, wird mittels Manometer, und die Höhe der Aufwölbung der Scheibe mittels eines Schreibwerkes festgestellt; Zerplatzdruck und Wölbhöhe dienen als Vergleichsmaßstab für die verschiedenen Ballonstoffsorten.

Die Dichtigkeit, d. h. Durchlässigkeit für Gas kann nach verschiedenen Verfahren ermittelt werden. Im Materialprüfungsamt ist in der Hauptsache mit dem von Heyn angegebenen Verfahren gearbeitet worden. In dem Heynschen Apparate wird die Ballonstoffscheibe zwischen zwei trichterförmigen Glasgefäßen, die mit ihren Trichterändern aufeinander gelegt sind, dicht eingespannt. In das eine der Glasgefäße wird Wasserstoff eingeleitet, während auf der anderen Seite der Stoffscheibe an das andere trichterförmige Glasgefäß eine kleine Luftpumpe angeschlossen ist. Der durch die Stoffscheibe hindurch gesaugte Wasserstoff wird mit Hilfe von Palladium-Asbest zu Wasser verbrannt, in Absorptionsgefäßen aufgefangen und gewogen. Andere Apparate zur

Bestimmung der Gasdichtigkeit sind der von Wurtzel (automatische Aufzeichnung des unter der Probe befindlichen Gasvolumens als Funktion der Zeit) und das Interferometer von Haber-Löwe. (Beobachtung der Änderung des optischen Brechungsvermögens der Luft durch ihren verschiedenen Gehalt an Wasserstoff, siehe Bd. I, 340.)

Die Wärmedurchlässigkeit der Ballonstoffe kann nach einem von Bauer angegebenen Verfahren in der Weise bestimmt werden, daß gleichzeitig 4 Ballonstoffscheiben, die hinsichtlich der Wärmedurchlässigkeit miteinander verglichen werden sollen, auf entsprechend geformte Hohlgefäße aus Holz als oberer Abschluß des Hohlraumes aufgespannt werden. Die inneren Wandungen der Hohlgefäße sind schwarz angestrichen; in diesen Hohlraum werden Thermo-Elemente eingeführt, mit deren Hilfe die Temperatursteigerung hinter den Ballonstoffscheiben nach verschieden langer Dauer von Sonnenbestrahlung gemessen werden kann.

---

# Kolloidchemische Untersuchungsmethoden.

Von

Privatdozent Dr. Wilhelm Bachmann, Göttingen.

## A. Allgemeine Charakteristik des kolloiden Zustandes.

Der kolloide Zustand ist nicht gebunden an die Natur der Stoffe. Jeder Stoff also kann im kolloiden Zustand erscheinen. Der kolloide Zustand ist eine allgemein mögliche Erscheinungsform<sup>1)</sup> der Materie. Er ist hingegen gebunden an das Vorhandensein mindestens zweier Phasen, der zerteilten Phase und des Zerteilungsmittels („Lösungsmittels“). Die Phasen können unter sich von derselben oder von verschiedener Formart (Aggregatzustand) sein.

Die Kolloideigenschaften eines Stoffes werden sich i. A. erst dann geltend machen, wenn derselbe in Beziehung zu einem „Lösungsmittel“ getreten ist. Man darf also eigentlich nicht von kolloiden Stoffen, sondern nur von kolloiden Systemen sprechen. Gewisse Stoffe ohne weiteres als Kolloide zu bezeichnen, würde nur dann berechtigt sein, wenn dieselben, mit ihren „Lösungsmitteln“ in Berührung gebracht, ganz ausschließlich kolloide Lösungen ergeben sollten.

Unter gewöhnlichen Bedingungen ist die Grenzfläche von Flüssigkeiten gegenüber Gasen oder anderen mit den ersteren nicht mischbaren Flüssigkeiten eben, gekrümmt nur dann, wenn beispielsweise eine Flüssigkeitsmasse in einer anderen von annähernd gleichem spez. Gewicht schwebt oder gegenüber der anderen, an welche sie grenzt, nur in kleiner Menge (Tropfenform) auftritt. Alle diese Grenzflächen sind makroskopisch oder mikroskopisch.

Bei festen Körpern ist die Grenzfläche gegenüber Flüssigkeiten und Gasen durch die Gestalt des Körpers selbst bedingt.

Im kolloiden Zustande berühren sich die Phasen nur unter sehr stark gekrümmten, hochentwickelten und ausgedehnten Grenzflächen (Wolfgang Ostwald). Der kolloide Zustand ist eine Zerteilungsform der Materie. Die zerteilte Phase, disperse Phase, erscheint mit wesentlich konvexen, das Zerteilungsmittel, Dispersionsmittel, mit wesentlich konkaven Grenzflächen (H. Freundlich). Nur das letztere ist in einem kolloiden System in sich zusammenhängend, während die einzelnen Teile der dispersen Phase voneinander getrennt sind.

Kolloide Systeme sind also charakterisiert durch einen hohen Zerteilungsgrad der dispersen Phase. Die einzelnen Teilchen derselben bzw.

<sup>1)</sup> Vgl. V. Kohlshütter, Die Erscheinungsformen der Materie, Leipzig, Berlin 1917; ferner Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie 1909, 144; P. P. von Weimarn, Kolloid-Zeitschr. von Bd. 2 ab.

deren Grenzflächen sind nicht mehr makroskopisch oder mikroskopisch, sondern allenfalls nur ultramikroskopisch wahrnehmbar. Das Gebiet der kolloiden Zerteilungen oder Lösungen erstreckt sich etwa von der Teilchengröße  $200 \mu\mu$  bis hinab zu  $1 \mu\mu$  (R. Zsigmondy); begrenzt wird dieses Gebiet oberhalb  $200 \mu\mu$  durch die Trübungen und absetzenden Suspensionen, unterhalb  $1 \mu\mu$  durch die Moleküle der sog. Kristalloide.

Allgemein nennt man die kolloiden Lösungen Sole und spricht von Hydrosolen oder Organosolen, je nach der Art des Dispersionsmittels. Zumeist sind die Teilchen der Sole flüssig oder fest („Emulsoide“ bzw. „Suspensioide“). Auch feste Sole mit festem Dispersionsmittel sind möglich. Infolge von Zustandsänderungen entstehen aus den Solen die Gele (Koagulation, Flockung, Gelatinierung, Gerinnung der Sole zu Gelen).

Die eben gekennzeichneten Gebiete der sog. dispersen Systeme, zu denen also die kolloiden Sole zählen, sind nicht scharf gegeneinander abgegrenzt, sondern fließen ineinander über. Auch ist die Lage der Grenzen z. B. vom Dichteunterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel abhängig<sup>1)</sup>. An den angenommenen Grenzen finden wir also keine sprunghaften Änderungen irgendwelcher Eigenschaften, sondern schrittweise, ganz allmähliche Übergänge zwischen denselben. Die Ungleichartigkeit, Inhomogenität oder Heterogenität der kolloiden Lösungen ist eigentlich kein Kennzeichen derselben, sondern überhaupt genau genommen der Materie eigen, seitdem an der Existenz der Moleküle nicht mehr gezweifelt werden kann.

Weitaus die meisten in der chemisch-technischen Praxis auftretenden Kolloidlösungen nehmen nun eine Mittelstellung in dem den Kolloiden durch ihre Teilchengröße zugehörenden Gebiet ein und weisen besondere Eigenschaften auf, welche zu ihrer Charakterisierung und Unterscheidung von ausgesprochen kristalloiden („echten“) Lösungen auf der einen Seite und von ausgesprochenen Suspensionen auf der andern Seite dienen und die Grundlage für chemisch-technische Untersuchungsmethoden bieten können.

So hat Thomas Graham die Kolloidlösungen von den Kristalloidlösungen durch ihr geringeres Diffusionsvermögen und den Mangel an Membrandiffusibilität unterschieden. Er fand, daß die Kolloidlösungen ebensowenig wie der Leim („colla“) die Fähigkeit besitzen, pflanzliche oder tierische Membranen bzw. Gallertschichten zu durchdringen und benannte diese sich so in Lösung verhaltende Klasse von Körpern nach dem Leim „Kolloide“. Er ging so weit, anzunehmen, daß Kristalloide und Kolloide zwei verschiedene Welten der Materie seien. Wir wissen indessen heute, daß zwischen diesen Gebieten der Kolloide und Kristalloide zahlreiche Übergänge möglich sind, wie oben bereits hervorgehoben wurde, und daß es Kolloidlösungen gibt, die auch durch Membranen zu diffundieren vermögen. In jedem Falle sind wir aber berechtigt, das Fehlen von Membrandiffusibilität ohne weiteres als

<sup>1)</sup> Vgl. S. 1275.

Kennzeichen einer Kolloidlösung anzusehen und werden demgemäß die Membrandiffusion unter die Untersuchungsmethoden einbeziehen.

Eine wichtige Gruppe dieser Untersuchungsmethoden wird sich mit qualitativen und quantitativen Eigenschaftsänderungen der Sole zu befassen haben, welche in einer Änderung der Teilchengrößen und -zahlen (der Teilchenkonzentration) selbst begründet sind (Zustandsänderungen). Wieder andere Methoden haben die Aufgabe, kolloiddisperse Systeme, welche nicht aus gleichgroßen Teilchen bestehen, in „gleichteilige“ Gruppen voneinander verschiedener (aber innerhalb jeder Gruppe annähernd gleicher) Korngröße zu zerlegen. Dabei werden auch häufig Bestandteile verschiedenen chemischen Verhaltens gefaßt, so daß man auf diesem Wege ein Bild von der physikalisch-chemischen Struktur der Sole zu erhalten vermag.

Eine der Hauptaufgaben bei der Untersuchung von Kolloidlösungen muß die Trennung der dispersen Phase vom Dispersionsmittel und die Bestimmung des Zerteilungsgrades (der Teilchen- und Korngröße) bilden, weil sich auf die dabei erhaltenen Ergebnisse bereits wichtige Schlüsse auf die Natur der Sole gründen können.

Diese letzteren Methoden sind wesentlich mechanisch-analytischer Natur.

Weiterhin wird sich die physikalisch-chemische Analyse der Kolloidlösungen mit der elektrischen Charakteristik, den optischen und thermischen Untersuchungsmethoden zu befassen haben. Von diesen vermögen die ersteren beiden wiederum auch über die Teilchengröße der Sole Aufschlüsse zu geben, während die letzteren nur eine mehr oder weniger gründliche Zerlegung der Sole in zwei oder mehrere Bestandteile bezwecken können (z. B. Trennung von disperser Phase und Dispersionsmittel durch Ausfrieren oder Hitzekoagulation).

Große Bedeutung für die Kennzeichnung von Solen und sogar von kinetischen Vorgängen innerhalb derselben haben Messungen der Zähigkeit (Viscosität) und Oberflächenspannung gewonnen, welche daher gleichfalls bei den Untersuchungsmethoden zu berücksichtigen sind. Schließlich sind die im Gelzustand auftretenden Kolloide in der chemisch-technischen Praxis nichts seltenes, so daß auch auf die Methoden der Untersuchung von Gelen sowie auf die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften derselben und ihre Struktur kurz Rücksicht zu nehmen sein wird.

Die moderne kolloidchemische Untersuchungstechnik steht eigentlich erst im Begriff, sich den Weg in die Technik zu bahnen. Dies hängt damit zusammen, daß viele chemische Prozesse erst in neuerer Zeit als kolloidchemische Vorgänge, an deren Aufklärung nun auch mit dem Rüstzeug der Kolloidchemie heranzutreten ist, gedeutet wurden. Die Untersuchungstechnik der Kolloidchemie ist nur in manchen Bereichen den technischen Bedürfnissen in befriedigender Weise angepaßt. Hier bleibt noch viel Arbeit zu leisten. Die im folgenden gegebenen Ausführungen können daher nicht in jedem Falle zeigen, wie kolloidchemische Untersuchungsmethoden auf einzelne technische Vorgänge oder Systeme im besonderen zugeschnitten werden sollen, sondern sie vermögen zum

Teil nur generell Anregung und Fingerzeige zu geben, welche Wege zur Untersuchung technischer Kolloide mit Erfolg beschritten werden können. Es kann auch nicht die Absicht sein, bei dem zur Verfügung stehenden beschränkten Raum ein erschöpfendes Bild der einzelnen Untersuchungsmethoden zu geben, vielmehr muß vielfach auf die Originalliteratur verwiesen werden. Nur die allerwichtigsten Methoden werden eine eingehendere Besprechung in den folgenden Zeilen finden.

## I. Sole.

### 1. Mechanisch-analytische Methoden.

#### a) Sedimentation und Entrahmung.

Die Methoden der freiwilligen Entmischung (Sedimentation und Entrahmung) unter dem Einfluß von Dichteunterschieden zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel können zur Bestimmung der Teilchengröße nur bei solchen heterogenen Systemen herangezogen werden, die entweder selbst Suspensionen sind, oder sich doch nahe der Grenze derselben (Teilchengröße 200 bis  $100\ \mu\mu$ ) befinden, also mehr oder weniger schnell absetzen. Sedimentationserscheinungen sind in typisch kolloiden Lösungen nicht vorhanden oder doch wenig merklich, d. h. sie verlaufen über sehr lange Zeiträume hin.

Bei den echten sowohl wie bei den an der Grenze stehenden Solen (Teilchengröße etwa 200 bis  $100\ \mu\mu$ ) tritt dann noch die Erscheinung des Sedimentationsgleichgewichtes auf, das sich je nach der Teilchengröße verschieden schnell einstellt; nur wirkliche Suspensionen setzen mit der Zeit freiwillig ganz ab. Die Sinkbewegung der Teilchen in derartigen Systemen findet also erst am Boden des Gefäßes ein Ende, und auf sie angewandt, liefert die im folgenden zu besprechende Methode die genauesten Ergebnisse.

Solche eben noch langsam absetzenden Systeme sind sehr zahlreich, seitdem sich die Technik systematisch der Kolloidherstellung bemächtigt hat und hierbei häufig aus Gründen der Einfachheit und besseren Wirtschaftlichkeit Herstellungsweisen bevorzugt, die leicht zu diesen „Grenzsystemen“ führen müssen. Erinnert sei hier nur an die Naßvermahlung von Stoffen in Gegenwart von Schutzkolloiden. Wie bekannt, erhält man auf diesem Wege Systeme, deren Teilchengröße den kolloiden Dimensionen nahesteht. Meist sind die so erhaltenen Präparate „polydispers“, d. h. sie enthalten eine große Zahl verschiedener Teilchengrößen. Bei sorgfältiger Leitung des Fabrikationsganges läßt es sich erreichen, daß die Hauptmenge der mechanisch zerteilten Substanzen praktisch genügend lange in der Schwebelage bleibt. Zur Untersuchung solcher Kolloidpräparate erscheint die vorliegende Methode besonders zweckmäßig, weshalb wir näher auf dieselbe eingehen wollen<sup>1)</sup>.

Diese Methode fußt auf einer bekannten Formel von Stokes, welche man auf Grund folgender Betrachtung entwickeln kann.

<sup>1)</sup> Während der Drucklegung dieses Kapitels trat v. Hahn mit einer neuen Methode zur technischen Sedimentationsanalyse hervor; vgl. Chem.-Ztg. **46**, 535; 1922. Vgl. ferner hierzu Wo. Ostwald u. v. Hahn (Kolloid.-Ztg. **30**, 62; 1922).

**Sedimentationsgeschwindigkeit und Teilchengröße.** Wenn man eine Kugel innerhalb einer Flüssigkeit von der Ruhe aus fallen läßt, so wird sich dieselbe, wie beim freien Fall, zunächst beschleunigt bewegen. Indessen wird der Geschwindigkeitszuwachs mit der Zeit immer kleiner und schließlich gleich Null werden, d. h. die Kugel fällt nunmehr mit

konstanter Geschwindigkeit. In dem Moment, wo dies eintritt, kompensiert die von der Reibung der Flüssigkeitsteilchen an der Kugel herrührende Gegenkraft gerade die Wirkung der Schwere. Es seien nun  $v$  die konstante Geschwindigkeit,  $r$  der Radius der Kugel und  $\eta$  der Reibungskoeffizient, dann wird die Reibungskraft, welche sich der Bewegung der Kugel entgegenstellt, gegeben sein durch den Ausdruck

$$6 \pi \eta r v,$$

während das scheinbare Gewicht der Kugel (innerhalb der Flüssigkeit) sich zu

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta - \delta) g$$

berechnet, wenn  $\Delta$  die Dichte des Kugelmaterials,  $\delta$  diejenige der Flüssigkeit und  $g$  die Beschleunigung der Erdschwere bedeuten. Diese beiden Größen sind einander gleichzusetzen:

$$6 \pi \eta r v = \frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta - \delta) g,$$

woraus

$$r = 3 \sqrt{\frac{\eta v}{2(\Delta - \delta) g}}$$

(Stokessche Formel) wird.

Zur Bestimmung von  $r$  genügt bei den bekannten übrigen Größen der Gleichung eine Messung der Geschwindigkeit, mit welcher die Teilchen sinken. Diese läßt sich sehr leicht bestimmen. Man wählt zur Beobachtung eine genügend hohe Flüssigkeitssäule der Suspension, beispielsweise 20 bis 30 cm. Bald nach Beginn des Versuches bemerkt man im oberen Teil der Säule eine Aufhellung, welche ziemlich scharf begrenzt erscheint. Sie schreitet mit der Zeit gleichmäßig fort. Die Dicke der aufgehellten Schicht, geteilt durch die Zeit, während welcher die Suspension sich selbst überlassen bleibt, gibt die Fallgeschwindigkeit  $v$  der Teilchen. Aus dieser läßt sich mit Hilfe der Formel der Teilchendurchmesser ohne weiteres finden, da

die übrigen Größen der Gleichung bekannt sind. Bei gleichteiligen Suspensionen bietet die Methode keinerlei Schwierigkeiten; innerhalb der Flüssigkeitssäule wird sich nur eine einzige Grenze (Fig. 1) herausbilden, nämlich die zwischen dem hellen, teilchenfreien Raum, und demjenigen, welcher die suspendierten Teilchen enthält. Gleichteilige Suspensionen sind indessen recht selten. Man wird daher mehr oder weniger bald nach

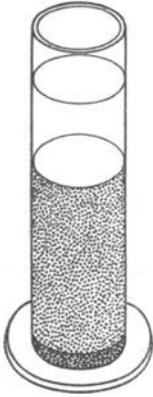


Fig. 1.  
Sedimentation  
einer gleichteiligen  
Suspension.

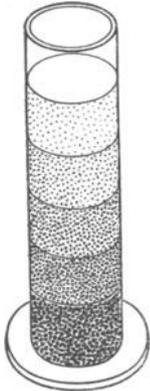


Fig. 2.  
Sedimentation einer  
ungleichteiligen  
Suspension.

Beginn des Versuches die Ausbildung mehrerer Grenzen (Fig. 2) beobachten können, die mit verschiedener Geschwindigkeit fortschreiten. Jeder derselben entspricht eine andere Teilchengröße, die sich wie vorher errechnen läßt, so daß man nach Beendigung des Versuchs ein ziemlich befriedigendes Bild von den in der Suspension enthaltenen verschiedenen Teilchengrößen gewonnen haben kann. Bei genügend langer Dauer des Versuchs — hinreichende Verdünnung der Suspension vorausgesetzt — bemerkt man innerhalb der einzelnen Schichtungen bei scharfer Beobachtung häufig noch die Ausbildung weiterer Grenzen. Je ungleichteiler eine Suspension ist, um so mehr Grenzen treten auf und um so schwieriger ist es, dieselben beim Fortschreiten auseinanderzuhalten und zu verfolgen. In den meisten Fällen jedoch werden nur einige wenige Grenzen zur Beobachtung gelangen, vorausgesetzt, daß man den Versuch nicht allzulange fortführt. Die in den einzelnen Schichten verbleibenden Teilchen entfernen sich nicht allzusehr von einer mittleren Größe.

Perrin (Koll. chem. Beih. 1, 254; 1910) hat in seiner Erweiterung des Gesetzes von Stokes gezeigt, daß dasselbe in dem Bereich mikroskopischer Dimensionen gültig ist und seine Gültigkeit ausreichend bewahrt bis hinab zu den größten ultramikroskopischen Teilchen, daß aber auch die noch kleineren Teilchen der gewöhnlichen kolloiden Lösungen dem Gesetz wenigstens annähernd folgen werden.

**Sedimentationsgleichgewicht.** In typischen Kolloidlösungen und solchen Suspensionen oder Emulsionen, die infolge des geringen Dichteunterschiedes zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel „stabil“ sind<sup>1)</sup>, tritt die Erscheinung des Sedimentationsgleichgewichtes auf, dessen Vorhandensein von Perrin auf Grund theoretischer Überlegungen zunächst gefolgert und dann tatsächlich bestätigt wurde. Diese fundamentale Erscheinung besteht darin, daß die von der Basis einer Flüssigkeitssäule der Suspension bzw. Emulsion nach oben hin abnehmende Teilchenkonzentration (Fig. 3) eine Funktion der Höhe ist und demselben Gesetze folgt wie der Druck (die Konzentration) eines Gases unter dem Einfluß der Schwere (hypsometrische Formel). Während sich aber die Abnahme bis zur halben Konzentration beispielsweise in

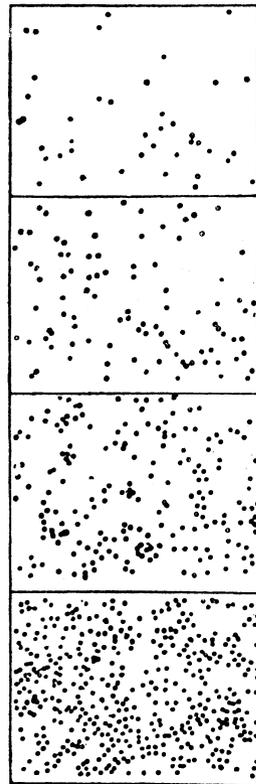


Fig. 3. Verteilung des Gleichgewichtes von Gummigutti-Teilchen ( $0,6 \mu$  Durchmesser, 4 Niveaus, genommen von 10 zu  $10 \mu$ ). (Perrin.)

<sup>1)</sup> Z. B. Mastix- und Gummiguttiemulsionen, deren Teilchengröße bei einer Teilchendichte von 1,063 bis 1,207 auf 420 bis  $430 \mu\mu$  undmehr ansteigen kann, ohne daß solche Systeme absetzen.

der Atmosphäre für eine Höhe von 6 km berechnet, wird die halbe Konzentration etwa in einer Gummiguttiemulsion von ungefähr  $300 \mu\mu$  Teilchendurchmesser in einer Höhe von nur  $100 \mu$  über dem Boden erreicht (Perrin), bei feinteiligeren Suspensionen und typischen Kolloidlösungen natürlich in entsprechend größerer Höhe. Die Nutzenanwendung dieser Erkenntnis erfordert bei feinteiligeren Systemen die Beobachtung der Sedimentation in genügend hohen Flüssigkeitssäulen, bei denen eine endgültige Verteilung des Gleichgewichts nicht eintritt und die Teilchen der obersten Schichten niederfallen wie die Tröpfchen einer Wolke, ohne daß ein Zurücksteigen aus den tieferen Lagen, woselbst sich die Teilchen anhäufen, zu befürchten wäre (Perrin).

**Entrahmung.** Im Falle der Entrahmung gilt für die Berechnung der Größe von Teilchen, die infolge ihres geringeren spez. Gewichtes innerhalb einer Flüssigkeit emporsteigen, ein ganz ähnliches Gesetz. Der Ausdruck für den Dichteunterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel (Teilchen und Flüssigkeit) wird hier negativ.

**Schlämmanalyse.** Zu den nicht spontan verlaufenden mechanisch-analytischen Prozessen gehört als erste Methode die Schlämmanalyse. Bei ihr werden Unterschiede in dem Schwerewiderstand ungleichgroßer Teilchen gegenüber aufsteigenden Flüssigkeitsströmungen zur Fraktionierung einer Suspension in Gruppen verschiedener Teilchengröße benutzt. Anwendbar ist die Methode nur auf absetzende Suspensionen, nicht auf typische Kolloidlösungen. Bezüglich der Arbeitsweise findet sich Ausführliches in Band II, S. 599 und 1091, auf welchen hier verwiesen sein möge.

#### b) Zentrifugierung,

Die bisher geschilderten mechanisch-analytischen Methoden versagen, wenn die Aufgabe gestellt ist, die typischen Kolloidlösungen, also disperse Systeme, welche nicht mehr absetzen, in Fraktionen verschiedener Teilchengröße zu zerlegen. Eine Betrachtung der S. 1274 gegebenen Stokesschen Formel lehrt, daß man in der angedeuteten Richtung auch bei kolloiden Solen Erfolge erzielen kann, wenn man nur die beschleunigende Kraft erhöht, unter deren Wirkung sich die Teilchen nach dem Boden des Gefäßes zu bewegen. Dieser Zweck wird nun durch Zentrifugieren erreicht.

Wird die beschleunigende Kraft, mit welcher sich die in einer Zentrifuge geschwungene Flüssigkeitsmasse von der Rotationsachse zu entfernen bestrebt,  $n$ -mal so groß wie die Beschleunigung der Erdschwere, so muß auch die Differenz zwischen der Zentrifugalkraft der Flüssigkeitspartikelchen und der Zentrifugalkraft der in ihr suspendierten Teilchen  $n$ -mal so groß werden wie die Differenz der spez. Gewichte der Flüssigkeit und des suspendierten Körpers beträgt; wenn  $n$  groß genug ist, wird also auch demgemäß eine rasche Ausscheidung des suspendierten Körpers erfolgen.

Die ausschließlich zum Zwecke der Teilchenfraktionierung von Kolloidlösungen in Betracht kommenden Zentrifugen des Handels bestehen aus zwei oder einer paaren Zahl von Metallzylindern, welche

um eine Rotationsachse (Fig. 4) in sehr schnelle Bewegung versetzt werden können (bis etwa 12 000 Umdrehungen in der Minute). Die Metallzylinder dienen zur Aufnahme von starkwandigen Glaszylindern (Fig. 4), welche mit der Emulsion oder Kolloidlösung beschickt werden. Bei der Rotation stellen sich diese in Gelenken beweglichen Metallzylinder samt den Glaszylindern senkrecht zur Rotationsachse<sup>1)</sup>.

Für die Methode des fraktionierten Zentrifugierens gibt Perrin (Koll. chem. Beih. 1, 244; 1910) eine sehr brauchbare Arbeitsvorschrift, an die wir uns im folgenden zum Teil halten wollen:

Die Glaszylinder der Zentrifuge werden mit der Kolloidlösung beschickt und genau gegeneinander abgewogen. Man füllt sie etwa bis zu 10 cm Höhe. Nach dem Einsetzen der Glaszylinder in die Metallhülsen der Zentrifuge erteilt man derselben eine bestimmte Winkelgeschwindigkeit, z. B. 30 Touren pro Sekunde; dies würde in einer Entfernung von 15 cm von der Achse eine Zentrifugalkraft ergeben, welche ungefähr 500 mal größer ist, als die Schwerkraft. Nach einer bestimmten Zeit, 60 Minuten z. B., unterbricht man den Gang der Maschine, jedoch so, daß dieselbe erst in einigen Minuten zur Ruhe kommt. Der Boden der Glaszylinder ist mit einer Schicht dichten und festen Schlammes bedeckt, welche sehr klein ist gegenüber der Höhe der Flüssigkeitssäule. Dieser Bodensatz enthält alle die Teilchen, die während der Zentrifugierung am Grunde der Glaszylinder angelangt sind.

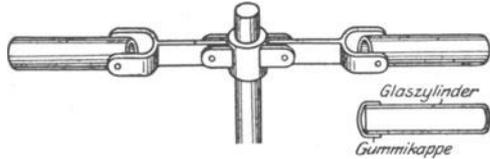


Fig. 4. Zentrifuge für Teilchenfraktionierung.

**Ausscheidung der feineren Teilchen.** Es möge der Radius eines Teilchens, welches sich zu Anfang der Operation noch an der Oberfläche befunden hat und am Ende auf dem Boden angelangt ist, mit  $r_1$  bezeichnet sein. Dann haben sich alle größeren Körner schon früher am Grunde des Glaszylinders eingefunden, aber auch noch kleinere Teilchen, die sich schon bei Beginn der Operation in tieferen Schichten der Flüssigkeitssäule befanden.

Man hebt nun die über dem Bodensatz befindliche Flüssigkeit ab, wirbelt den letzteren in reinem Zerteilungsmittel gründlich auf und unterwirft denselben von neuem der Zentrifugierung. Wie leicht ersichtlich, wird der zweite Bodensatz viel ärmer an Teilchen sein, die kleiner als  $r_1$  sind und nur solche enthalten, die gleich  $r_1$  oder zumeist einen Radius, der größer als  $r_1$  ist, haben. Man kann dieselbe Operation beliebig oft wiederholen, bis die am Ende einer jeden Zentrifugierung über dem Bodensatz befindliche Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist.

**Ausscheidung der größeren Teilchen.** Nunmehr nehmen wir dieselbe Operation mit dem zuletzt erhaltenen Bodensatz vor, setzen aber die

<sup>1)</sup> Derartige Zentrifugen werden unter anderem gebaut von den Firmen Gebr. Heine in Viersen, E. Hamburger, G. m. b. H., Görlitz, C. G. Haubold, A.-G., Chemnitz

Zentrifugierungsdauer herab. Wir betrachten jetzt wiederum ein Teilchen, welches zu Beginn der Zentrifugierung sich gerade an der Oberfläche, am Ende derselben am Boden befunden haben soll und bezeichnen dessen Radius mit  $r_2$ . Zwischen  $r_1$  und  $r_2$  besteht die Beziehung:  $r_2 > r_1$ . In der über dem Bodensatz befindlichen Flüssigkeit können sich naturgemäß nur Teilchen vorfinden, deren Radius kleiner ist als  $r_2$ , also z. B. solche von etwas größerem Radius als  $r_1$ ; die überstehende Flüssigkeit kann nach ihrem Ursprung ja nur Teilchen enthalten, die gleich oder zumeist größer sind als  $r_1$ . Weichen nun  $r_1$  und  $r_2$  nicht wesentlich voneinander ab, so ist die überstehende Flüssigkeit eine praktisch gleichteilige Kolloidlösung. Auf genau dieselbe Weise kann man nach Wunsch gleichteilige Kolloidlösungen von kleineren Teilchen und aus den dabei erhaltenen Rückständen gleichteilige Sole von größerem Teilchenradius erhalten. Die Messungen der einzelnen Teilchengrößen der verschiedenen Fraktionen müssen natürlich auf ultramikroskopischem Wege nach einer später zu besprechenden Methode erfolgen.

### c) Diffusionsanalyse.

Während die bisher besprochenen mechanisch-analytischen Trennungsmethoden auf der Wirkung äußerer Kräfte (Schwerkraft, künstliche Flüssigkeitsströmungen — Schlämmanalyse — Zentrifugalkraft) beruhen, werden in der Diffusionsanalyse und Dialyse für den Trennungsvorgang innere Kräfte der Systeme, die in der Molekularbewegung ihre Quelle haben, nutzbar verwendet.

Die Diffusion krystalloid bzw. kolloid gelöster Stoffe ist eine unmittelbare Äußerung bzw. Folge der Molekularbewegung, die sich im besonderen bei submikroskopischen kolloiden Teilchen als Brown-Zsigmondysche Molekularbewegung zu erkennen gibt. Das Diffusionsvermögen im freien Flüssigkeitsraum steht wie die Intensität der Molekularbewegung in unmittelbarem Zusammenhang mit der Molekül- bzw. Teilchengröße.

Zwischen Molekül- bzw. Teilchengröße, dem freien Diffusionsvermögen und dem Verhalten von Lösungen gegenüber Membranen besteht die gleiche Beziehung: Mit wachsender Molekül- bzw. Teilchengröße nimmt sowohl das freie Diffusionsvermögen, wie auch die Fähigkeit ab, Gallerten oder Membranen zu durchdringen. Die Geschwindigkeit, mit der sich die unfreie Diffusion vollzieht, vermag daher als Maßstab für wichtige kolloid-analytische Zwecke zu dienen, wie wir im folgenden sehen werden.

**Fraktionierte Diffusion in Gallerten.** Kolloide diffundieren in Gallerten je nach ihrer Teilchengröße überhaupt nicht oder verschieden schnell. Diese Tatsache kann man als Grundlage für eine Diffusionsanalyse bzw. für eine Zerlegung von Kolloidgemischen durch fraktionierte Diffusion verwenden. Mit Vorteil wird die genannte Methode unter anderem zur Trennung von in Lösung befindlichen Farbstoffgemischen herangezogen.

Der Kolloidcharakter vieler Farbstofflösungen ist in zahlreichen Untersuchungen bestätigt worden. Die unterschiedliche Diffusions-

fähigkeit der gelösten Farbstoffe in Gallerten bietet nun ein Mittel, um rein makroskopisch ein Urteil über das Verhältnis der Teilchengrößen verschiedener Farbstofflösungen zu gewinnen, mit anderen Worten den „Kolloidgrad“ derselben zu ermitteln.

Im allgemeinen enthalten die Farbstofflösungen Teilchen von ganz außerordentlicher Kleinheit, welche vielfach noch die feinstteiligen Metallhydrosole an Größe unterschreiten und nur von den Eiweißstoffen hierin übertroffen werden. Gleichwohl tragen auch noch viele dieser Farbstofflösungen Kolloidcharakter.

Ultramikroskopisch wurde schon von Raehlmann (Physik. Zeitschr. 4, 884; 1903) und insbesondere von Michaelis (Deutsche med. Wochenschr. 1904, 1534; Virchows Archiv 179, 195; 1905) in umfangreichen Untersuchungen festgestellt, daß die Farbstoffe sich nach ihrer Teilchengröße 1. in ultramikroskopisch vollkommen auflösbare mit deutlich in Erscheinung tretenden Submikronen, 2. in optisch partiell auflösbare, d. h. weniger Submikronen, aber einen starken Tyndalleffekt (vgl. S. 1301 u. ff.) anzeigende und endlich 3. in optisch nicht auflösbare Flüssigkeiten (nur mit Tyndallkegel) einteilen lassen.

Parallel mit diesen ultramikroskopischen Befunden geht eine Zunahme der Diffusionsfähigkeit von den optisch auflösbaren über die partiell auflösbaren bis zu den ultramikroskopisch nicht mehr zu differenzierenden Farbstofflösungen.

Die Diffusionsfähigkeit steht also in unmittelbarem Zusammenhang mit der optisch „halbquantitativ“ feststellbaren Teilchengröße dieser Farbstofflösungen.

Bevor Dabrowsky (Anzeiger d. Akad. d. Wiss., Krakau, Reihe A, 1912, 485) die Methode der fraktionierten Diffusion behandelt und ihre Anwendung auf kolloidale Lösungen besprochen sowie eine mathematische Theorie derselben gegeben hatte, war es Lehmann (Zeitschr. f. phys. Chemie 57, 718; 1907) gelungen, die Methode der Trennung von Farbstoffen aus gemischten Lösungen mit Hilfe der Diffusion durch Gallerten praktisch experimentell auszubauen. Seine Methode ähnelt dem Trennungsverfahren, welches Goppelsroeder (Verhandl. d. Naturf. Ges. zu Basel 3, 268; 1861. 14; 1901. 17; 1904. 19; 1907. Cf. Koll. Zeitschr. 4, 5, 6; 1909—1910) nach dem Vorgange von Schönbein (Verhandl. d. Naturf.-Ges. zu Basel 3, 268; 1861; 4, 1; 1864) für Lösungen von Farbstoffgemischen nach der Capillarmethode mittels Filtrierpapier entwickelt hat. Ein Glasrohr wird mit Agar oder Gelatinegallerte gefüllt und in das gelöste Farbstoffgemisch eingehängt. Dabei diffundieren die Farbstoffe je nach der Größe der in ihnen enthaltenen Moleküle oder Teilchen mit verschiedener Geschwindigkeit in die Gallerte hinein. Nach einiger Zeit finden wir in der obersten Schicht der Gallerte nur den rasch diffundierenden Farbstoff, während sich der (bzw. die) langsamer diffundierenden (der Reihe nach) unterhalb desselben anordnen. Taucht man nunmehr das Rohr in reines Wasser ein, so tritt der langsamere diffundierende Farbstoff in die Flüssigkeit aus, und man erreicht auf diese Weise eine Trennung von seinem Partner. Diese Methode hat sich für spektral-analytische Zwecke praktisch be-

währt. Theoretisch ergeben sich noch gewisse Komplizierungen durch die für die Diffusionsgeschwindigkeiten in Betracht kommenden Teilungsverhältnisse der Farbstoffe zwischen den Lösungsmitteln: Wasser und Gelatine, sowie durch möglicherweise verschiedene Molekulargewichte derselben in den verschiedenen Lösungsmitteln.

Die für solche Untersuchungen zu verwendenden Gallerten sollen aus etwa 2 bis 3 proz. Gelatinelösungen oder aus etwa  $\frac{1}{2}$  bis 2 proz. Agar-Agarlösungen durch Erstarren derselben bei Zimmertemperatur gewonnen werden.

Die Versuchsanordnung läßt sich nach Wolfgang Ostwald (Grundriß d. Kolloidchemie 1921, 265 und Tafel I u. V; Kleines Praktikum der Kolloidchemie 1920, 19) auch so treffen, daß man die in einem Reagenzylinder befindliche Gallerte mit den zu untersuchenden Lösungen überschichtet (Fig. 5). Bei Farbstofflösungen läßt sich das Fortschreiten der Diffusionszone innerhalb der Gallerte ohne weiteres erkennen. Bei nicht gefärbten Lösungen kann man das Fortschreiten der Diffusion durch Reagenzien, welche man vorher zusetzte, oder in den aus ihr ausgeschnittenen Längsstreifen mit Hilfe passender Reagenzien sichtbar machen. Um bei letzterem Verfahren das Fortschreiten der Diffusion zu erkennen, ist es natürlich notwendig, eine größere Anzahl von Gallertzylindern vorzubereiten, denen man der Reihe nach unter Einhaltung gleicher Zeitintervalle die Längsstreifen entnimmt. Die Ermittlung der pro Tag zurückgelegten Strecke in Zentimetern ermöglicht dann eine annähernde Schätzung des Diffusionskoeffizienten.

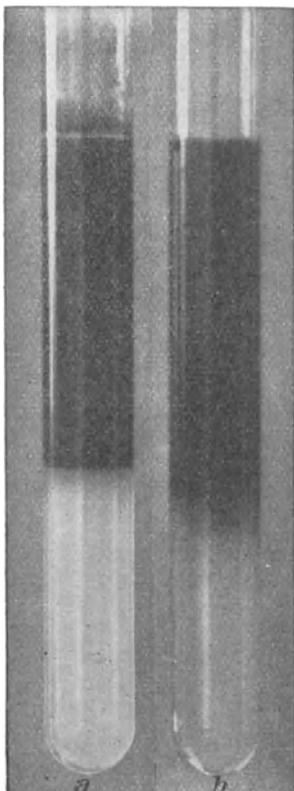


Fig. 5. Diffusionsversuche mit Gelatinegallerte.  
Links: Kongorot(kolloid);  
rechts: Safranin(molekulardispers) nach ca. 24 Stunden.  
(Wo. Ostwald.)

Bei derartigen Diffusionsversuchen z. B. in 2 proz. Agar-Gallerte findet man, daß typische Kolloide wie Goldhydrozol, Silberhydrozol nach Credé, Eisenhydroxydsol,

Quecksilberhydroxydsol, Arsentrisulfidsol, Nachtblau, Kongorot nicht diffundieren, Kongorubin dagegen ein schwaches Diffusionsvermögen zeigt, ebenso wie Neufuchsin, Safranin, Benzopurpurin usw., während Methylviolett, Brillantgrün, Methylenblau gut diffundieren.

Die beschriebene Methode ist natürlich auch auf andere Kolloide anwendbar. Von typischen Kolloiden werden nur die feinstteiligen Hydrosole ein schwaches Diffusionsvermögen durch geringes (langsameres) Einwandern in die Gallerte zeigen.

**Konzentrationseinfluß der Gallerte.** Von wesentlicher Bedeutung ist die Konzentration der Gallerte. Das Studium der ultramikroskopischen Struktur von Gallerten (vgl. Bachmann, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 73, 125; 1911, u. a. a. O. m.) hat es sichergestellt, daß die Diffusionswege in einer Gallerte um so breitere sein müssen, je geringer der Gehalt derselben an gallertbildender Substanz ist. Man hat es daher in der Hand, durch Anwendung von Gallerten steigender Konzentration aus Gemischen von Farbstoffen, deren Teilchengrößen in den Solen nicht weit voneinander entfernt sind, die einzelnen Farbstoffbestandteile abzusondern, das Farbstoffgemisch also in seine Komponenten zu zerlegen. Die hierfür zu treffende Versuchsanordnung besteht einfach darin, daß man in eine Anzahl Reagenszylinder Gallerten wachsender Konzentration (z. B. 1 bis 10%) gibt und jeden Zylinder mit demselben Farbstoffgemisch überschichtet. Bei einem oder mehreren Zylindern wird dann Trennung zu beobachten sein. Der Grund hierfür ist deutlich, so daß nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht.

#### d) Zerlegung durch Dialyse.

**Reinigung von Kolloiden.** Eine andere Art der Trennung durch un-freie Diffusion tritt uns in der Dialyse entgegen, welche unter den kolloidanalytischen Methoden eine hervorragende Stellung einnimmt. Wurde doch das Verhalten der gelösten Stoffe gegenüber Membranen geradezu als Kennzeichen der Kolloidlösungen angesehen (Thomas Graham, vgl. S. 1271).

Mit der Dialyse wird in der Tat der Zweck verfolgt, typische Kolloide von Krystalloiden zu scheiden und die ersteren als solche zu erkennen.

Neben dem Wert einer Klassifikationsmethode kommt also der Dialyse auch der Wert einer Reinigungsmethode für Kolloide zu.

**Dialysatoren.** Es sind im Laufe der Zeit eine große Anzahl von Dialysatoren sowohl für das Laboratorium wie für die industrielle Praxis angegeben worden. Als Urtypus für diese verschiedenen Formen hat der Dialysator von Graham (Fig. 6) zu gelten, welcher aus einem mit einer tierischen oder pflanzlichen Membran (z. B. Pergamentmembran) bespannten Glas- oder Hartgummiring besteht, der zur Aufnahme der zu dialysierenden Flüssigkeit dient. Die aus Ring und Membran gebildete „Schale“ bzw. „Zelle“ wird in ein größeres Gefäß eingesetzt, welches reines Wasser oder reines Lösungsmittel enthält. Bei der ursprünglichen Form schwimmt diese Schale einfach auf der Außenflüssigkeit (vgl. Fig. 6).

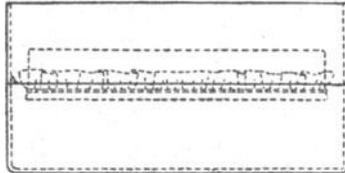


Fig. 6. Grahams Dialysator.

Allen Dialysatoren liegt das gemeinsame Prinzip zugrunde, daß die zu dialysierende Flüssigkeit („Innenflüssigkeit“) sich innerhalb einer „Zelle“ befindet, die gegen das Außenwasser („Außenflüssigkeit“) durch eine Membran abgeschlossen ist, welche für Krystalloide

im allgemeinen durchgängig, für Kolloidteilchen im allgemeinen undurchgängig ist. Die Form dieser Zellen kann nun vielgestaltig sein.

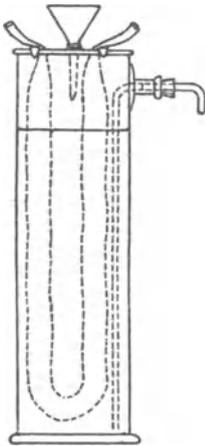


Fig. 7. Dialysator  
nach Kühne.

Ebenso können eine ganze Reihe von tierischen und pflanzlichen Membranen zur Dialyse Verwendung finden. Die üblichste dieser Membranen ist diejenige aus Pergamentpapier, welche allerdings nur eine relativ langsame Dialyse gestattet. Weit schneller dialysieren Membranen aus Fischblase (aus dem Blinddarm von Schafen hergestellt). Übertroffen werden aber diese noch von den aus Kollodium gefertigten Membranen, welche man sowohl in Sackform wie auch in Plattenform verwenden kann. Da diese Membranen sich auch zur Ultrafiltration eignen, wird auf ihre Herstellung erst in dem nächsten Abschnitt eingegangen werden. Ebenso werden daselbst die gleichfalls zur Dialyse sehr geeigneten Membranfilter nach Zsigmondy und Bachmann behandelt werden.

Andere weniger häufig gebrauchte Membranen bestehen aus Schilf, Cellulose, aus in Lecithin oder Cholesterin getränkter Seide, aus Schweinsblase, aus der mit verdünnter Salzsäure von den anorganischen Salzen befreiten Membran des Hühner-eies usw.

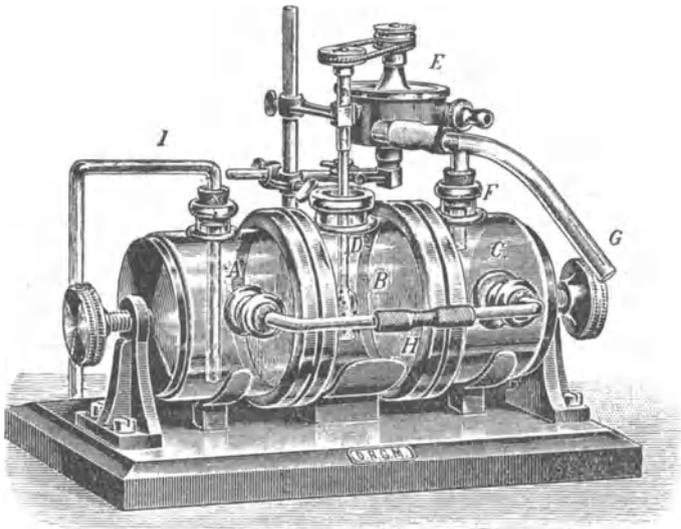


Fig. 8. Dialysator nach Siegfried.

**Apparate.** Von besonders gebräuchlichen Dialysatoren seien außer dem Grahamschen, der verschiedene Formen annehmen kann, noch angeführt der Dialysator von Kühne (Fig. 7), welcher Pergament-

schläuche als Dialysatorzelle verwendet, ferner der Dialysator von Siegfried (Fig. 8). Letzterer besitzt eine aus einem Glasring bestehende Dialysierzelle, die beiderseits durch Membranen abgeschlossen ist und mit derselben an die Außenflüssigkeit grenzt. Die Achse des Ringes liegt horizontal.

Im Dialysator von Jordis (Fig. 9) ist die dialysierende Oberfläche durch Einführung des Kammer systems, wie wir es in Filterpressen

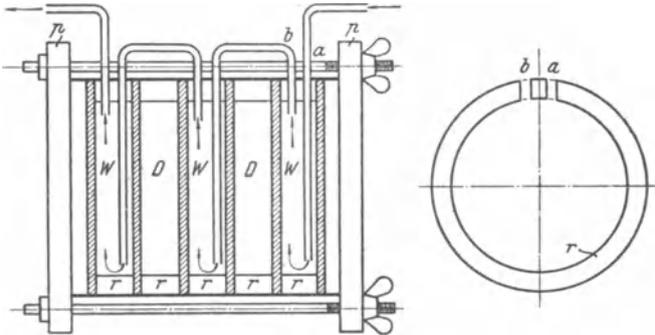


Fig. 9. Dialysator nach Jordis.

haben, besonders groß. In dem Jordisschen Dialysator wechseln die „Zellen“ mit solchen Kammern ab, welche die Außenflüssigkeit enthalten.

Eine große Anzahl von Dialysatoren und Dialysierverfahren hat Zunz (vgl. Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden 1912, III 1, 165 ff.) beschrieben, auf dessen Abhandlung verwiesen wird.

Hier möge nur noch der „Sterndialysator“ nach Zsigmondy und Heyer (Zeitschr. f. anorgan. Chemie 68, 169; 1910, und Koll. Zeitschr. 8, 123; 1911) Erwähnung finden, der eine besonders schnelle Dialyse gestattet. Dieser Dialysator ist folgendermaßen aufgebaut (Fig. 10):

„Ein mit einem 3 bis 4 mm hohen Rande versehener flacher Teller (A) aus Hartgummi von 25 bis 40 cm Durchmesser ist in der Mitte durchbohrt. 8 schmale, 3 bis 4 mm hohe, radial gestellte Leisten regeln die Wasserströmung und reichen bis auf 1 cm an den Rand heran. Auf den Rand des Tellers passend, von gleicher Wandstärke (4 bis 5 mm) wie dieser, wird nun noch ein 40 mm hoher Hartgummiring (B) aufgesetzt, der an seinem unteren Rande die Membran trägt.

Zwischen der Membran, die am Ring befestigt ist, und dem Teller wird durch diese Einrichtung eine Wasserschicht von 3 bis 4 mm Höhe eingeschlossen. Dieses Wasser wird von der Tellerbohrung aus fort-

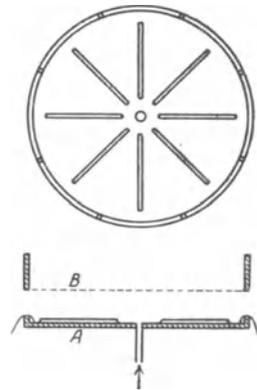


Fig. 10. Sterndialysator nach Zsigmondy und Heyer.

während erneuert, wird durch die Leisten nach den Seiten hin verteilt und fließt schließlich durch kleine Einkerbungen am oberen Tellerrande ab. Das gleichmäßige Abfließen, das durch Horizontalstellung schwer zu erreichen ist, wird durch Fließpapierstreifen, die zwischen Ring und Tellerrand eingeklemmt werden und so als Heber dienen, geregelt.“ (Zsigmondy, Kolloidchemie 1918, 42.)

Diese Dialysatoren eignen sich natürlich auch zur Reinigung von Kolloiden, d. h. zur Entfernung von Krystalloiden, welche dieselben von ihrer Darstellung her begleiten.

Um die Dialyse schnell zur Klassifikation von Lösungen brauchbar zu machen, hat Wolfgang Ostwald (Grundriß der Kolloidchemie 1921, 13) ein für das Laboratorium sehr geeignetes Verfahren angegeben:

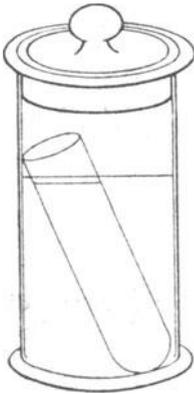


Fig. 11. Einfacher Dialysator für analytische Zwecke (Wo. Ostwald).

Extraktionshülsen von Schleicher und Schüll werden mit warmem destilliertem Wasser angefeuchtet und dann mit einer 4 proz., gleichfalls angewärmten Kollodiumlösung (D.A.B.) ausgegossen. Den Überschuß läßt man ablaufen, trocknet 5 Minuten und gießt mit einer zweiten Kollodiumschicht aus. Nach Verlauf von 5 bis 10 Minuten wird die mit der Kollodiumschicht versehene Hülse in kaltes Wasser gebracht und 20 bis 30 Minuten darin belassen.

Durch Anwendung verdünnterer Kollodiumlösungen kann man weitporigere Dialysatoren erhalten.

Zum Gebrauch füllt man die zu prüfende Lösung in die kleine „Zelle“ und setzt diese in ein größeres Gefäß mit destilliertem Wasser (Fig. 11). Auf solche Weise ist es möglich, das verschiedene Dialysiervermögen, z. B. von Farbstoffen, festzustellen. Als Testobjekte eignen sich hierfür etwa Gemische von 1 proz. Nachtblau mit schwach-alkalischer Eosinlösung. Das Nachtblau bleibt in der Zelle, während das Eosin hinausdiffundiert. Bei der Untersuchung zahlreicher Farbstoffe gelangt man zu Tabellen, wie solche beispielsweise von Wolfgang Ostwald (Grundriß der Kolloidchemie 1921, 281) zusammengestellt sind, auf die hier verwiesen sein möge. Je nach dem Kolloidgrad wandern die Farbstoffe rasch, langsam oder gar nicht mehr durch die Membran.

Es sei noch betont, daß es natürlich bei derartigen Untersuchungen einmal auf die Art der Membran ankommt, und bei künstlich hergestellter Membran (Kollodium) auch auf die Konzentration der membranbildenden Substanz; denn die Konzentration bestimmt die Porenfeinheit der Membranen (vgl. oben).

**Beobachtung des Fortschritts der Dialyse.** Von Wichtigkeit ist es auch, sich während der Dialyse von ihrem Fortschreiten Rechenschaft zu geben. Hierfür hat Sahlbom (Kolloidchem. Beih. 2, 79; 1910, insbesondere S. 82ff.) die Methode des Capillarierens vorgeschlagen, welche darin besteht, daß man von Zeit zu Zeit einen Filtrierpapierstreifen in die Dialysierzelle eintaucht und das Aufsteigen der Innen-

flüssigkeit in dem Streifen beobachtet. Man kann auf diese Weise die Zersetzung und Kolloidbildung mit fortschreitender Dialyse gut verfolgen. Ein Beispiel bildet die Dialyse von Ferrinitratlösung, welche schließlich durch Abdialysieren von Salpetersäure ein Hydrosol des Eisenoxydhydrats gibt. Je weiter die Dialyse fortgeschritten ist, um so weniger hoch steigt die betreffende Kolloidlösung im Filtrierpapier. Diese Methode ist nur bei positiv geladenen Kolloiden anwendbar.

#### e) Filtration und Ultrafiltration.

(Auswaschen schwer filtrierbarer Niederschläge).

Als letzte der mechanisch-analytischen Methoden möge die Filtration und Ultrafiltration besprochen werden. Sie führt entweder zu einer vollkommenen Trennung der in einem Sole enthaltenen Kolloidteilchen vom Zerteilungsmittel, sie kann aber auch in besonderen Fällen zu einer fraktionierten Trennung von Kolloidteilchen verschiedener Größen ausgebildet werden. Den Filtrationsmethoden kommt für die Kolloidanalyse eine sehr große Bedeutung zu. Sie ermöglichen uns, die Kolloide angenähert nach ihrer Teilchengröße, d. h. nach ihrem „Kolloidgrade“, zu klassifizieren.

Für die Filtration bzw. Ultrafiltration von Kolloidlösungen bedarf es in Anbetracht ihrer geringen Teilchengrößen, welche diejenigen von Trübungen oder Suspensionen wesentlich unterschreiten, besonderer Filter. Die gewöhnlichen aus Papier, Baumwollstoff oder Asbest usw. bestehenden Filter sind zur Filtration von Kolloidlösungen, d. h. zur Trennung der dispersen Phase vom Dispersionsmittel, nicht geeignet, da die Poren dieser Filter den Teilchendurchmesser oft um ein Hundertfaches übertreffen. Man hat es daher gewissermaßen zu einem Kennzeichen der Kolloidlösungen erhoben, daß dieselben gewöhnliche Filter ausnahmslos passieren, ohne daß die disperse Phase in merklichem Betrage zurückgehalten wird.

Immerhin beobachtet man bei der Filtration positiv geladener (gefärbter) Hydrosole, daß ein Teil der dispersen Phase, allerdings in sehr geringer Menge, auf dem Filter hinterbleibt. Der Effekt kommt dadurch zustande, daß positiv geladene Hydrosolteilchen an der negativ geladenen Filterfaser entladen, und von letzterer adsorbiert werden.

Diese Erscheinung leitet gewissermaßen über zu einer Klasse von Filterkörpern, die wir als „Adsorptionsfilter“ bezeichnen können. Die Adsorptionsfilter zeichnen sich durch eine sehr große innere Oberfläche aus und vermögen durch Capillaradsorption Teilchen zurückzuhalten, die wesentlich kleiner sind als dem mittleren Durchmesser der Poren dieser Filter entsprechen würde. In der Tat ist es möglich, mit Hilfe derartiger Filterkörper auch Kolloidteilchen zurückzuhalten.

Sobald jedoch die innere Oberfläche der Filter gewissermaßen mit den Kolloidteilchen adsorptiv „gesättigt“ ist, passieren dieselben den Filterkörper glatt und geben kein Ultrafiltrat mehr. Zu den Adsorptionsfiltern rechnen alle keramischen, also Berkefeld-, Chamberland-, Pukall-, Maassen-, Kitasato-Filter, die teilweise in Kerzenform in den Handel kommen, u. a. m. Zu den Adsorptionsfiltern ge-

hören auch alle durch mehr oder weniger hohe Aufschichtung feinpulvrigen Materials (Kohle, Fullererde, Kieselgur, Kies usw.) hergestellten Filter, welche in der Technik weitgehend Anwendung finden.

Alle diese Filter sind auch befähigt Kolloidteilchen zurückzuhalten; indessen ist ihre Wirkung, wie oben ausgeführt, zeitlich begrenzt.

Eine dauernd sichere Abscheidung kolloiddisperser Teilchen kann man nur durch sog. Ultrafilter erzielen, welche gegenüber den Kolloidteilchen wie Siebe wirken und daher den Namen „Siebfilter“ verdienen. Bei einem gegenüber irgendeiner Teilchengröße als Sieb wirkenden Filter sind die Poren des Filters stets kleiner als die zurückzuhaltenden Teilchen. Letztere müssen infolgedessen quantitativ auf der Oberfläche des Siebes oder Ultrafilters zurückbleiben (Zsigmondy und Bachmann, Zeitschr. f. organ. Chemie **103**, 119; 1918).

**Kollodium-Ultrafilter.** Die ersten Filter, mit denen man die Filtration feinteiliger Kolloidlösungen mit Erfolg durchführte, bestanden aus Kollodium. Sie haben bis heute ihre Unentbehrlichkeit bei der Durchführung kolloidchemischer Arbeiten bewahrt.

Malfitano und Lillie (Malfitano, Compt. rend. **139**, 1221; 1904) haben die Methode der Ultrafiltration mit Kollodiumsäckchen für Kolloidlösungen ausgebildet, nachdem schon früher die Bakteriologen mit solchen Kollodiumhäuten Bakterien abfiltriert hatten.

Kollodium-Ultrafilter können sowohl in Säckchenform wie auch in Platten (Films) verwendet werden. Die Herstellung dieser, auch für die Dialyse geeigneten, Kollodiumhäute ist sehr einfach. Malfitano schreibt als Stammlösung für die Filter eine solche von Kollodium vor, welche durch Tränkung von 25 g der Nitrocellulose mit absolutem Alkohol und Ergänzung mit Äther bis zur Litermarke gewonnen wird. Diese Flüssigkeit, welche längere Zeit vorher bereitet sein soll, kann nun in folgender Weise zur Herstellung von Kollodiumsäcken verwendet werden.

Man gießt nach Lillie irgendein Hohlglas (Reagensglas, Kölbchen oder dgl.) mit der Kollodiumlösung voll und läßt danach dieselbe unter dauernder Bewegung wieder ausrinnen. Nach dem Ablauf des Kollodiums hält man das Gefäß — mit der Öffnung nach unten — weiterhin in drehender Bewegung und setzt diese solange fort, bis man nur noch einen schwachen Geruch nach Äther feststellen kann. In diesem Stadium ist die Membran, welche sich an den Wänden des Glasgefäßes befindet, nur noch mit Alkohol durchtränkt. Jetzt füllt man in das Gefäß Wasser und kann alsbald die Membran, welche die Form des Hohlglaskörpers aufweist, aus dem Gefäß ablösen. Man fügt in die Öffnung des Kollodiumsackes einen durchbohrten Gummistopfen ein, in den ein Fallrohr mit Trichter eingesetzt wird (vgl. Fig. 12). Zur Vornahme der Filtra-

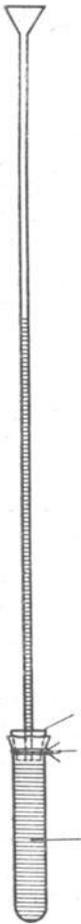


Fig. 12.  
Ultrafilter.

tion wird der Kollodiumsack und das Fallrohr mit der zu filtrierenden Flüssigkeit gefüllt, in der Weise, daß man während des Einfüllens den Filterkörper wie einen Gummiball zusammenpreßt und mit dem Einströmen der Flüssigkeit langsam nachgibt. Für Entfernung aller Luftblasen aus dem Rohr und dem Kollodiumbeutel muß Sorge getragen werden. Bei dieser Versuchsanordnung vollzieht sich also die Filtration unter dem Druck der Flüssigkeitssäule, welche in dem Fallrohr steht.

Sehr einfach gestaltet sich auch die Anwendung von Kollodium-Ultrafiltern in Plattenform. Solche Filterfilme werden erhalten durch Ausgießen der gleichen Kollodiumlösung auf Spiegelglasplatten, Abdunstenlassen des Äthers und Eintauchen der Platte in Wasser, worauf sich die Films ablösen. Derartige Kollodiumhäute werden zweckmäßig in dem Trichterapparat nach Zsigmondy zur Anwendung gebracht, von dem eine Abbildung in Fig. 13 gegeben ist. Dieser Apparat besteht aus 3 Teilen (Zsigmondy, *Kolloidchemie* 1918, 44):

„Trichter *A*, Siebplatte *S* und Ring *B*. Alle drei Bestandteile sind aufeinander eingeschliften, so daß sie mit Hilfe dreier Klemmschrauben flüssigkeitsdicht aufeinandergepreßt werden können.

Man legt die Siebplatte auf den in eine Saugflasche eingesetzten Trichter *A*, bedeckt die Sieblöcher mit einem Papierfilter, legt ein Kollodiumhäutchen über die Siebplatte, so daß auch der Rand derselben bedeckt wird und keine Falten entstehen, setzt den Ring *B* auf, verbindet die drei Teile durch drei oder vier Klemmschrauben und saugt zunächst vorsichtig Luft aus der Saugflasche, bis das über der Siebfläche ausgespannte Kollodiumhäutchen sich ganz dicht an diese angelegt hat.

Richtig hergestellte Kollodiumfilter reißen bei dieser Operation nicht, selbst wenn man sie ausgespannt über die Platte gelegt hat; das Filtrieren erfolgt dann über dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe rasch und vollkommen, aber im allgemeinen nur dort, wo das Papierfilter unterliegt; es ist also vorteilhaft, dessen Durchmesser nicht allzuklein zu wählen.“

**Bechholds Ultrafiltration.** Ein wesentlicher Fortschritt wurde auf dem Wege der Ultrafiltration durch das von Bechhold (*Zeitschr. f. physik. Chemie* 60, 257; 1907, und 64, 328; 1908) angegebene Verfahren erreicht. Die Bechholdschen Ultrafilter stellen sog. Gallert-Ultrafilter vor, welche durch Imprägnieren einer porösen Unterlage, eines Trägers, mit Gallerten verschiedener Konzentration gewonnen werden. Beispielsweise wurden von Bechhold Filtrierpapierscheiben der Nummern 566 und 575 der Firma Schleicher und Schüll in dieser Weise mit geeigneten Kolloidlösungen imprägniert. Auf einen Vorschlag von Ehrlich hin verwendete Bechhold zum Imprägnieren eine Lösung von Eisessig-Kollodium, deren Konzentration er in bestimmten Grenzen abstufte.

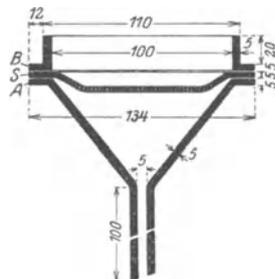


Fig. 13. Filtrationsapparat nach Zsigmondy.

Bechhold hatte nämlich die äußerst wichtige Beobachtung gemacht, daß es durch Abstufung der Konzentration der Kolloidflüssigkeiten gelingt, Filter willkürlich veränderter Porenweite zu erhalten. Hierin ist die besondere Überlegenheit der Bechholdschen Ultrafilter gegenüber den bis vor deren Einführung verwendeten Ultrafiltern zu erblicken, deren Porenweite mehr oder weniger dem Zufall überlassen blieb.

Die Imprägnierung mit den verschieden konzentrierten Eisessigkollodiumlösungen erfolgt in der Weise, daß man einen für die Ausführung dieser Arbeiten eigens bestimmten rechteckigen Glastrog (Fig. 14) mit der Eisessigkollodiumlösung füllt und die Filter — an einem

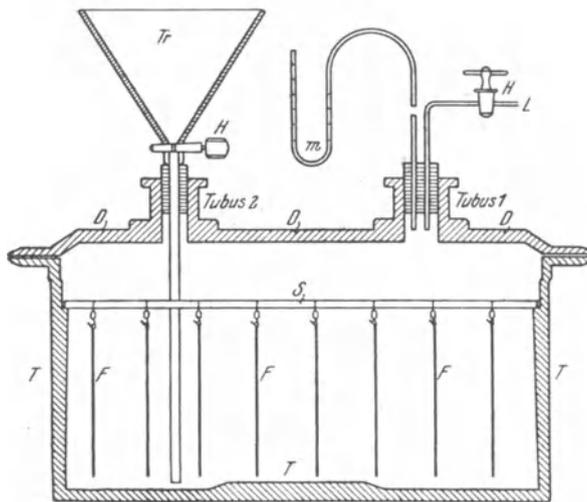


Fig. 14. Trog zur Herstellung von Ultrafiltern.  
(H. Bechhold.)

die Stange mit den Filtern aus der Flüssigkeit entfernt. Unter ständiger Bewegung läßt man nunmehr jedes einzelne Filter abtropfen. Zum Schluß bringt man die Filter schnell in Wasser, wobei das Eisessigkollodium, welches in dem Filter hinterblieben ist, sofort gelatiniert. Man kann diese Eisessigkollodium-Ultrafilter nach einer von Bechhold angegebenen Methode mit Kolloidlösungen verschiedener, aber bekannter Teilchengrößen eichen, worauf noch später kurz einzugehen sein wird, da die Bechholdschen Methoden auch für die Eichung anderer Ultrafilter geeignet sind.

Bei der Verwendung von Gelatine zum Imprägnieren der Papierfilter muß der ganze Imprägniertrog in Wasser von etwa 40° gestellt werden. Die herausgenommenen Filter läßt man an der Luft gelatiniert und bringt sie in noch feuchtem Zustande in mit Eis gekühlte 2 bis 4 proz. Formaldehydlösung, wodurch die Filter gehärtet und quellungsunfähig werden. Nach längerem Waschen sind die Filter dann ohne weiteres gebrauchsfertig.

Bei der Filtration nichtwässriger Flüssigkeiten ist es nur notwendig, das in den Filtern enthaltene Wasser durch andere Flüssigkeiten zu ersetzen.

Silberdrahtgestell aufgereiht — in die Flüssigkeit eintaucht. Der Trog ist mittels eines Deckels vakuumdicht verschließbar. Es ist deshalb notwendig, zu evakuieren, damit die in dem Filterpapier hinterbleibende Luft austreten kann. Nach einiger Zeit, bei niedrigen Konzentrationen 10 bis 20 Minuten, bei hohen Konzentrationen 1 bis 2 Stunden, wird der Deckel abgenommen und

**Anwendung der Ultrafilter in der Praxis.** Für die praktische Anwendung seiner Ultrafilter hat Bechhold eine Reihe von Apparaten konstruiert, von denen einer in Fig. 15 wiedergegeben ist. Dieser Apparat gestattet die an sich infolge der geringen Porenweite der Filter sehr langsam verlaufende Ultrafiltration unter Druck von 1 bis 20 Atm. auszuführen. Es ist notwendig, solche Drucke anzuwenden, um bei schwer filtrierbaren Flüssigkeiten überhaupt zu einer genügenden Ausbeute an Filtrat zu gelangen. Der Apparat besteht aus einem zylindrischen Gefäß *H*, in welchem sich eine Art Trichtergefäß *Tr* befindet. *Tr* sowohl wie *H* tragen Flanschen, zwischen welche sich eine mit Löchern durchsetzte Platte *P*, dann ein darauf liegendes Nickeldrahtnetz *N*, beide als Unterlagen des Filters, und schließlich das Filter selbst *Fi* mittels entsprechender Dichtungen hermetisch einschließen lassen.

Der an seinem oberen Ende konisch abgedrehte Trichter *Tr* wird durch einen mit Konusverschluß versehenen Deckel *D* und zwischen-

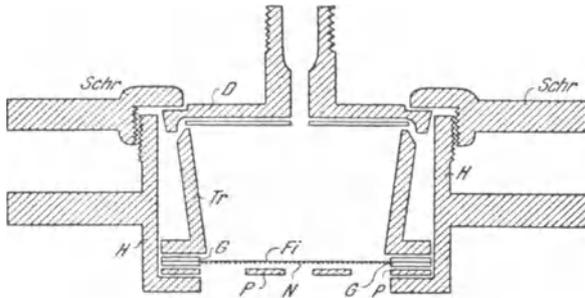


Fig. 15. Bechholds Ultrafiltrationsapparat.

gelegte Gummidichtung abgeschlossen. Der Schraubenverschluß *Schr* gestattet ein festes Anziehen sämtlicher Teile und Flanschen.

Für höhere Drucke hat dann Bechhold noch einen anderen Apparat konstruiert, dessen Beschreibung im Original eingesehen werden muß.

Der Druck selbst kann durch eine Fahrrad- oder Automobilluftpumpe, sowie durch Verbindung der Apparate mit komprimierten Gasen, die sich in Stahlflaschen befinden, hergestellt werden.

**Bestimmung der Porenweite von Filtern und Eichung derselben.** Zur Bestimmung der Porenweite oder Eichung seiner Filter hat Bechhold (l. c.) vier Methoden angegeben, die auch für andere Ultrafilter einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig sind:

1. Die Hämoglobinmethode. Diese besteht darin, daß man die Filter mit einer 1proz. Hämoglobinlösung prüft und sie demnach in solche einteilt, welche Hämoglobin durchlassen oder glatt zurückhalten. (Letzterenfalls hinterbleiben auch fast alle anorganischen Kolloide auf dem Filter.) Aus der mehr oder weniger deutlichen Färbung des Ultrafiltrats kann man auf den Grad der Durchlässigkeit schließen.

Ein annäherndes Bild der Porengröße vermag man, wie schon erwähnt, durch Prüfung der Filter mit Kolloidlösungen verschiedenen, aber bekannten Zerteilungsgrades zu erhalten. Bechhold hat seine

Ultrafilter gegenüber einer großen Anzahl von Kolloidlösungen in dieser Weise geprüft und ist dabei zur Aufstellung einer gewissen Reihenfolge unter den Kolloidlösungen gekommen, die im Original (l. c.) eingesehen werden muß.

Allgemein ist zu dieser Methode der Porenermittelung noch zu betonen, daß dieselbe nur ein mehr oder weniger angenähertes Bild der Porengröße eines Filters zu geben vermag, da die Reihenfolge der Kolloidlösungen bekannter Teilchengröße, mit welcher sie von den verschiedenporigen Filtern eben noch zurückgehalten werden, auch mitbestimmt wird durch andere Faktoren, wie Adsorption, elektrische Ladung u. dgl. m. (Zsigmondy, Kolloidchemie 1918, 47 und Zsigmondy und Bachmann, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 103, 119; 1918). Diese Umstände sind Ursache davon, daß ein weitporiges Filter befähigt ist, Teilchen zurückzuhalten, die wesentlich kleiner sind als der Porendurchmesser. Um den Einfluß der elektrischen Entladung (und damit Koagulation) auszuschließen, empfiehlt es sich, negativ geladene Hydrosole zur Filterreichung zu verwenden, da die Filtersubstanz in wäßrigem Medium zumeist negativ geladen ist und eine Entladung der Kolloidteilchen am Filterkörper in diesem Falle unterbleibt.

2. Die Luftdurchblasmethode. Diese Methode ermöglicht es, die in einem Filter enthaltenen größten Porendurchmesser zu bestimmen. Sie beruht auf einem aus der Capillaritätslehre sich ergebenden Prinzip. Wenn man aus einer in Wasser eintauchenden vollkommen benetzten Capillare das Wasser entfernen und durch Luft ersetzen will, so ist dazu ein Druck erforderlich, der abhängig ist von der Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft sowie von dem Capillarradius. Es sei  $D$  der Durchmesser der Capillare,  $p$  der Druck in Atm. und  $\beta$  die Capillaritätskonstante (= 7,7 bei 18°); es gilt dann die Beziehung

$$D = \frac{4\beta}{p \cdot 1,033 \cdot 10^4}.$$

Aus dem Maximaldruck, der erforderlich ist, um Luft durch die als Capillaren gedachten Poren des Filters zu pressen, kann man nunmehr, wie leicht ersichtlich, auf den Durchmesser der allergrößten Poren — das sind also diejenigen, die gerade Luft hindurchtreten lassen — rechnerische Rückschlüsse ziehen. Zur praktischen Durchführung dieser Methode hat Bechhold einen, gewissermaßen umgedrehten Filtrierapparat verwendet.

3. Methode der Durchflußgeschwindigkeit. Nach dieser Methode erhält man den mittleren Porendurchmesser, und zwar auf Grund der Formel

$$D = \frac{Q(R+1)L}{k \cdot S \cdot F \cdot R} \quad ^1)$$

In dieser bedeuten  $D$  Porendurchmesser,  $Q$  Durchflußmenge von Wasser durch die Filterfläche  $F$  bei konstantem Druck  $S$ ,  $R$  Verhältnis

<sup>1)</sup> Die Formel beruht auf dem etwas modifizierten Poiseuilleschen Gesetz für den Durchfluß von Flüssigkeiten durch capillare Röhren.

der wasserhaltigen zu den festen Räumen<sup>1)</sup>,  $L$  Länge der Capillaren einen konstanten Faktor, abhängig von Temperatur und Art der Flüssigkeit.

Die Ermittlung der Filtrationsgeschwindigkeit geschieht in einfacher Weise durch Stoppuhrmessung.

Schließlich ist noch zu erwähnen die Methode der Emulsionsfiltration (Hatschek, Koll. Zeitschr. 6, 254; 1910 und 7, 81; 1910), auf die wir jedoch des beschränkten Raumes halber nicht näher eingehen können.

Zur Verbesserung der Filtratausbeute hat neuerdings Bechhold die pulsierende Ultrafiltration (J. M. van Bemmelen-Gedenkboek, Helder und Dresden 1910, 430) angegeben. Er fand, daß bei der Filtration unter konstantem Druck in der gleichen Druckzeit weniger Flüssigkeit filtrierte, als bei intermittierendem Druck. Wurde eine Filtration beispielsweise 15 Minuten lang unter konstantem Druck durchgeführt, und ein zweites Mal unter sonst gleichen Bedingungen 30 Minuten lang bei intermittierendem Druck, wobei sukzessive eine Minute lang unter Druck und eine Minute lang ohne Anwendung von Druck filtrierte wurde, so waren im zweiten Falle die Filtratausbeuten größer.

**Ultrafiltration nach Wegelin** (Koll. Zeitschr. 18, 225; 1916). Diese Methode stellt eine Modifikation der Bechholdschen vor. Ihr wesentliches Kennzeichen ist, daß die Filtration in einer besonderen Anordnung, welche durch die Fig. 16 kenntlich gemacht ist, entgegen der Richtung der Schwerkraft erfolgt. Auf diese Weise vermeidet Wegelin eine allzu starke Anreicherung von Teilchen an der Filtrationsfläche und erreicht damit eine längere Wirksamkeit des Filters, welches weniger durch Niederschlag verlegt wird. Als Filter verwendet er gleichfalls Eisessigkollodiumfilter, die er aus gealterten Lösungen in besonders hoher Durchlässigkeit gewinnt. Einzelheiten müssen im Original (l. c.) nachgesehen werden.

Diese Wegelinsche Methode ist auch besonders gut geeignet zum Reinigen von schwer auswaschbaren kolloiden Niederschlägen.

Andere Ultrafilter sind die von Schoep (Koll. Zeitschr. 8, 80; 1911) und Bertarelli (Centr.-Bl. f. Bakt.- u. Parasitenkunde 76, 463; 1915), welche gleichfalls wertvolle Eigenschaften haben. Es würde zu weit führen, darauf näher einzugehen.

Einen weiteren wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiete der Ultrafiltration erzielte Wolfgang Ostwald (Koll. Zeitschr. 22, 72; 143; 1918) durch die Einführung seiner spontanen Ultrafilter. Wolfgang Ost-

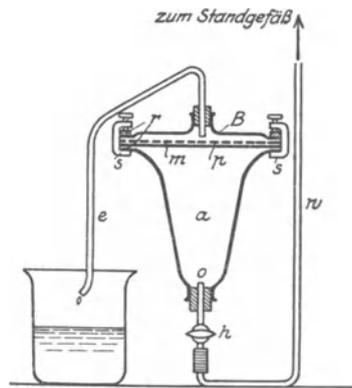


Fig. 16. Ultrafiltration nach Wegelin.

<sup>1)</sup> Ein 5proz. Filter enthält auf 5 volle 95 leere Räume (Bechhold).

wald fand, daß beim Überziehen von Filtrierpapier, welches mit Wasser genügend durchfeuchtet war, mit einer Kollodiumhaut außerordentlich durchlässige Ultrafilter erhalten werden, die sogar spontan unter dem hydrostatischen Druck der über ihnen stehenden Flüssigkeit filtrieren.

Die Herstellung dieser Filter geschieht beispielsweise nach folgender Methode. Ein gewöhnliches Filtrierpapier wird gut mit Wasser durchfeuchtet und mit einer 4 proz. Kollodiumlösung (in Äther-Alkohol D.A.B.) übergossen. Das Papierblatt kann dabei auf einer Glasplatte oder dgl. liegen. Der Überschuß des Kollodiums wird abgegossen und nach leichtem Antrocknen der auf dem Filter haftenden Kollodiumhaut abermals eine neue Menge Kollodium darüber geschichtet, deren Überschuß man ebenfalls wieder ablaufen läßt. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß diese zweite Schicht nicht vollkommen antrocknen darf, vielmehr muß dieselbe noch mit Alkohol (nach dem Abdunsten des Äthers) durchtränkt sein, wenn man dieselbe in Wasser einbringt. Durch Eintauchen in das Wasser wird dann die Gerinnung der Filterschicht vollendet.

Diese Filter besitzen eine ausgezeichnete Durchlässigkeit bei sehr guter Filtrationswirkung. Selbst kolloide Farbstoffe, wie Nachtblau, Kongorot u. dgl. können bei spontaner Filtration in verhältnismäßig kurzer Zeit in guter Ausbeute abgefiltert werden.

Nach demselben Prinzip lassen sich Filterkörper aller Art mit Kollodiumschichten überziehen und dadurch in Ultrafilter verwandeln. So hat Ostwald Filter hergestellt, welche die Form eines Hütchens haben, oder auch solche, die als Träger etwa die Extraktionshülsen von Schleicher und Schüll benutzen (vgl. Fig. 11).

**Membranfilter.** Die bisher besprochenen Filterarten gehören sämtlich zur Gruppe der Gallert-Ultrafilter.

Die Wirkung der gebräuchlichen Ultrafilter ist, wie hervorgehoben, die eines Siebes und beruht darauf, daß die in den Gallerten enthaltenen intermicellaren Räume einen geringeren Durchmesser besitzen, als die kolloiden Teilchen; daher vermögen letztere in der Regel die Gallerten nicht zu durchdringen.

Außer der Schwierigkeit ihrer Herstellung und leichten Verletzbarkeit haben die Filter als echte Gallerten noch die Eigenschaft, sich beim Trocknen weitgehend zu verändern, so daß sie zu zusammenhängenden undurchlässigen Häuten einschrumpfen oder auch brüchig werden. Es war daher ein erstrebenswertes Ziel, ein Filter mit den Vorzügen der Gallertultrafilter ohne deren Nachteile zu schaffen, das weitgehender Anwendbarkeit fähig sein würde.

Zsigmondy und Bachmann (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **103**, 119; 1918) lösten diese Aufgabe durch Herstellung der Membranfilter, welche in den verschiedensten Porenweiten im Handel<sup>1)</sup> erhältlich sind.

<sup>1)</sup> Ausführliche Literatur sowie Beschreibung der Membranfilter nach Zsigmondy und Bachmann, nebst Angabe der Anwendungsgebiete stellt die Firma E. de Haën A.-G., Chemische Fabrik Seelze bei Hannover, zur Verfügung, welche die alleinige Herstellung der Membranfilter übernahm.

Die Membranfilter bestehen aus Nitrocellulose und haben eine pergamentähnliche Beschaffenheit. Sie gleichen in ihrem Äußeren etwa dem Glanzpapier oder dem weißen Glacéhandschuhleder.

Da diese Filter in den verschiedensten, aber bekannten Porengrößen erhältlich sind, so ist es möglich, sich damit einem jeden Zweck der chemisch-technischen Praxis anzupassen. Es können mit ihnen sowohl mikroskopische wie ultramikroskopische Teilchen, je nach Porengröße des angewandten Membranfilters, quantitativ zurückgehalten werden. Die glatte Oberfläche gestattet eine quantitative Entfernung darauf befindlicher Niederschläge (Zsigmondy u. Jander, Zeitschr. f. analyt. Chemie 58, 241; 1919, ferner Jander und Stuhlmann, ebenda 60, 289; 1921; vgl. Bd. I, S. 38).

Die Einteilung der Filter geschieht nach ihrer mittleren Durchlässigkeit für 100 ccm Wasser bei 100 qcm Filterfläche und 70 cm Quecksilberüberdruck. Die Durchlässigkeit (bzw. Porenweite) wird in Sekunden ausgedrückt. Ein 10 Sekundenfilter ist z. B. ein solches, welches 100 ccm Wasser durch eine Filterfläche von 100 qcm bei einem Druck von 70 cm Quecksilber in 10 Sekunden hindurchläßt.

Auswahl der Filter für Laboratoriumszwecke. Für die Entfernung feinteiliger Trübungen aus Flüssigkeiten genügen 1—5 Sekundenfilter. Selbst die feinsten Niederschläge der analytischen Chemie, wie Bariumsulfat, Calciumoxalat u. dgl. werden durch solche Filter quantitativ ohne die geringsten Verluste zurückgehalten. Dennoch empfehlen sich für Zwecke der analytischen Praxis 20—40 Sekundenfilter, weil diese eine glattere Oberfläche besitzen als die erstgenannten. Mit zunehmender Porenenge wird die Oberfläche immer glatter, um bei den ganz feinporigen Filtern, welche für die Filtration von feinteiligen Kolloidlösungen in Frage kommen, spiegelnd glatt zu werden.

Je nach der Teilchengröße der zu filtrierenden Kolloidlösung wählt man Filter in der Durchlässigkeit 30—500 Sekunden und mehr. Kolloides Berliner Blau läßt sich bereits beispielsweise mit 10 Sekundenfiltern abfiltrieren.

Apparatur. Zur Durchführung von Filtrationsprozessen mittels der Membranfilter kommt dieselbe Apparatur zur Anwendung, wie sie für die Verwendung von Ultrafiltern überhaupt üblich ist (vgl. Fig. 13, 15, 16). Sie lassen sich also sowohl in den von Bechhold angegebenen Apparaten wie auch in dem von Zsigmondy vorgeschlagenen Trichterapparat (Fig. 13), der ursprünglich für die Kolloidumhäute vorgesehen war, verwenden<sup>1)</sup>.

Eine Reihe von weiteren Apparaten aus Metall, die prinzipiell mit dem Zsigmondyschen verwandt sind, hat die Firma R. Winkel in Göttingen konstruiert.

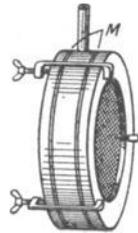


Fig. 17.  
Tauchfilter.

<sup>1)</sup> Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie 1918, 44.

Dieselbe hat auch einen Tauchapparat (Fig. 17) ausgeführt, welcher außen auf beiden Seiten mit Membranfiltern belegt wird und etwa die Form einer Trommel hat. Dieser Apparat wird in die zu filtrierende Flüssigkeit eingehängt, dann unter Vakuum gesetzt und das Filtrat in einer Vorlage gesammelt, welche mit dem Trommelapparat verbunden ist.

Auch der Filtrationsapparat nach Hempel (Ber. 18, 1434; 1885) ist ohne weiteres für die Beschickung mit Membranfiltern verwendbar.

## 2. Elektrochemisch-analytische Methoden.

(Elektrische Charakteristik der Kolloide.)

Vielfach kann es in der kolloidchemisch-technischen Praxis auch von Wichtigkeit sein, sich über die elektrischen Eigenschaften einer Kolloidlösung zu unterrichten. Z. B. vermag man im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen aus dem Vorzeichen der elektrischen Ladung der Kolloidteilchen Rückschlüsse auf die Art des aufladenden Elektrolyten, die Stabilität, die Herstellungsweise eines Sols zu ziehen. Um ein Beispiel zu geben, sei darauf hingewiesen, daß Halogensilbersole bei Überschuß von Silberionen hergestellt, positive Ladungen, bei Überschuß von Halogenionen negative Ladungen aufweisen, gemäß einer Theorie Lottermosers (Journ. f. prakt. Chem. (2) 72, 39; 1905); 73, 374; 1906), daß das von Anfang an im Überschuß befindliche Ion dem entstehenden Kolloidteilchen seine Ladung erteilt.

Noch in anderer Richtung hat die Elektrochemie der Kolloide für deren Analyse Bedeutung. Sie ermöglicht ebenso wie die im Vorhergehenden beschriebenen mechanisch-analytischen Methoden eine Trennung der Kolloidphase vom Dispersionsmittel, und zwar durch Elektrophorese, also Wanderung im Potentialgefälle nach einer der Elektroden und Abscheidung daselbst, ein Vorgang, welcher der Elektrolyse wäßriger Lösungen an die Seite zu stellen ist. Während bei der Elektrolyse die Ionen die Wanderung nach den Elektroden ausführen, sind es in kolloiden Systemen die elektrisch geladenen Kolloidteilchen, welche gewissermaßen Komplexionen von außerordentlicher Größe vorstellen. Nach Zsigmondy (Kolloidchemie 1918, S. 122ff.) haben wir uns z. B. in einem Zinnsäurehydrosol die Ultramikronen durch Stannationen aufgeladen zu denken, welche den Teilchen eine negative Ladung erteilen und mit ersteren zusammen große Komplexionen vorstellen. Demgemäß wandern nun diese großen Komplexionen nach der Anode und werden daselbst unter Bildung von elektrisch neutralen Zinnsäureteilchen, welche gleichzeitig eben infolge ihrer elektrischen Neutralität koagulieren müssen, abgeschieden. Im Effekt erreicht man also auf diese Weise eine Trennung der kolloiden Zinnsäure vom Dispersionsmittel, welche sich sonst nur nach einer der vorherbesprochenen oder später noch zu behandelnden Methoden erzielen läßt.

a) **Elektrophorese.**

In weitaus der Mehrzahl der Fälle besitzen also kolloide Teilchen innerhalb des Dispersionsmittels eine elektrische Ladung, welche mehr oder weniger große Beträge annehmen kann. Diese elektrische Ladung kann auf mehrfache Weise zustande kommen. Bezüglich der Ladungsbedingungen muß jedoch auf andere einschlägige Werke<sup>1)</sup> verwiesen werden, da hier nicht der Raum ist, dieselben zu erörtern. Es sollen vielmehr im folgenden nur die gebräuchlichsten Apparate zur Bestimmung des Wanderungssinnes bzw. der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidteilchen beschrieben werden. Diese Bestimmungen können sowohl makroskopisch wie auch mikroskopisch (bzw. ultramikroskopisch) ausgeführt werden.

**Apparate für makroskopische Beobachtung.** Eine sehr einfache Anordnung hat Coehn (Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 653; 1909) angegeben. Dieselbe besteht aus einem U-Rohr, welches etwa am unteren ersten Drittel in beiden Schenkeln entweder durch Hähne verschließbar ist oder einen sog. Plattenverschluß besitzt, welcher es gleichfalls gestattet, den oberen Teil beider Schenkel durch seitliches Verschieben gegen den unteren flüssigkeitsdicht abzuschließen. Am gebräuchlichsten ist jetzt der durch Fig. 18 veranschaulichte Coehnsche Apparat. Die Hähne an ihm sollen eine Bohrung tragen, welche die gleiche lichte Weite besitzt wie das U-Rohr selbst. Mit diesem Apparat wird in folgender Weise gearbeitet. Nach dem Einfüllen der Kolloidlösung, deren Menisken aus den Hähnen hervortreten müssen, werden diese letzteren gesperrt und der Überschuß der Kolloidlösung abgegossen. Die oberen Teile der Schenkel spült man aus und füllt sie mit Wasser oder einer sehr schwachen Elektrolytlösung. Letztere ist deshalb empfehlenswerter als reines Wasser, weil dieses infolge seiner geringen Leitfähigkeit eine deutliche Wanderung erst nach längerer Zeit erkennen läßt. Als Elektrodenflüssigkeiten empfehlen sich sehr verdünnte Elektrolytlösungen mit solchen Elektrolyten, die in der intermicellaren Flüssigkeit der Kolloidlösung von ihrer Darstellung her in kleiner Menge enthalten sind. Bei weitem zu bevorzugen ist jedoch als Elektrodenflüssigkeit die intermicellare Flüssigkeit selbst, welche man durch Ultrafiltrieren gewinnt.

Nach dem Einhängen von Platin-Elektroden in die Elektrolytlösung, vorsichtigem Öffnen der Hähne und Stromschluß beobachtet man bald ein langsames Fortschreiten der Kolloidzone entweder gegen die Anode oder gegen die Kathode, je nachdem man es mit einem negativen oder positiven Kolloid zu tun hat.

Von Bechhold rühren 2 Versuchsanordnungen her, um den Wanderungssinn von Kolloiden zu bestimmen. Die einfachste besteht aus drei Gefäßen (Bechergläsern oder Krystallisierschalen), welche durch

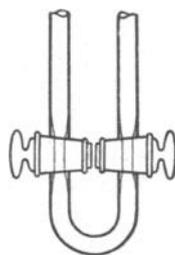


Fig. 18.  
Überführungs-  
apparat  
nach Coehn.

<sup>1)</sup> Vgl. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie **1909**, 229ff. — H. Freundlich, Capillarchemie **1909**, 184ff. — R. Zsigmondy, Kolloidchemie **1918**, 61.

2 Heber miteinander verbunden sind (Fig. 19). Das mittlere Gefäß *II* enthält die Kolloidlösung, die Gefäße *I* und *III* reines Wasser sowie die Elektroden. Die Heber selbst sind mit Wasser gefüllt. Nach Stromschluß wandert die Kolloidlösung von *II* entweder nach *I* oder nach *III*, je nach dem Vorzeichen der Teilchenladung.

Eine für viele Zwecke sehr geeignete Anordnung hat Bechhold in seinem sog. „Glockenapparat“<sup>1)</sup> geschaffen. Derselbe besteht aus 2 Glasgefäßen *AA* (Fig. 20), welche mit der Kolloidlösung gefüllt werden, nachdem man die beiden Glocken unterwärts durch Membranen *MM* verschlossen hat. Die Glocken *AA* kommunizieren miteinander; die Röhre *R* ermöglicht Ausdehnung der Flüssigkeit bei eintretender Erwärmung (infolge des Stromdurchganges). Zwei getrennte Gefäße *GG*, etwa Krystallisierschalen, dienen zur Aufnahme der Glocken. *EE* sind die beiden Elektroden. In die Krystallisierschalen wird reines Wasser gegeben. Nach Stromschluß sammelt sich

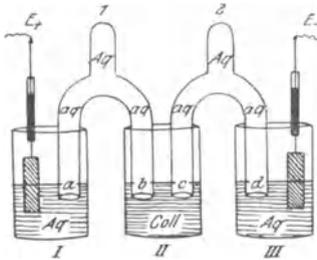


Fig. 19. Einfacher Apparat für elektr. Überführung. (H. Bechhold.)

das Kolloid je nach seiner Ladung entweder an der Anoden- oder Kathodenseite. Der Apparat bietet den Vorteil, daß die Überführungsprodukte mit den Elektroden selbst nicht in Berührung kommen, sondern bequem für sich untersucht werden können.

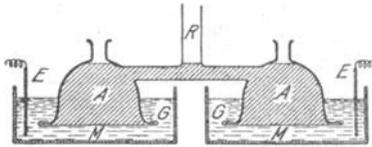


Fig. 20. Glocken-Überführungsapparat nach H. Bechhold.

zweckmäßig nach Zsigmondy in dem von v. Galecki (Zeitschr. f. anorgan. Chemie 74, 174; 1912) beschriebenen Apparat, welcher eine Kombination der Nernstschen mit der Coehnschen Ausführungsform vorstellt. Der Apparat wird durch ein Trichterrohr mit der Kolloidlösung beschickt, die man bei geöffneten Hähnen soweit aufsteigen läßt daß die Menisken eben über die Hähne hervortreten. Die weitere Behandlung des Apparates ist die gleiche, wie bei dem Coehnschen U-Rohr. Von den Hähnen an aufwärts tragen die beiden Schenkel eine Millimeterinteilung, welche ein direktes Ablesen der in bestimmten Zeiträumen zurückgelegten Wege, also eine direkte Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit ermöglicht.

Bei Kolloidlösungen mit sichtbaren Ultramikronen lassen sich die Gesetze der Elektrophorese auch in Ultramikroskopen erforschen. Besonders geeignet ist diese Methode zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit.

<sup>1)</sup> Zu beziehen durch die „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“, Berlin N, Scharnhorststraße.

**Wanderungsgeschwindigkeit, Apparate für mikroskopische Beobachtung.** Die quantitative Messung der Wanderungsgeschwindigkeit geschieht

Eine sehr empfehlenswerte Methode rührt von v. Galecki (l. c.) her, welcher die Elektrophorese im Ultramikroskop einem sehr genauen Studium unterworfen hat.

v. Galecki kittet sich aus einem Objektträger mittels Picein und vier schmalen, geschliffenen, rechteckigen Stückchen Glas von einigen Millimetern Dicke einen „Trog“, welcher mit Deckglas verschlossen wird und zur Aufnahme der Flüssigkeit dient. Zwei rechts und links gleichfalls eingekittete dünne Platindrähte oder -Bleche vermitteln die Stromzufuhr (vgl. Fig. 21). Das Frontglas soll etwas dünner als die anderen Glasstreifen gehalten sein, da durch dieses der Lichtkegel des Ultramikroskops in die Flüssigkeit eintreten muß. Die Beobachtung geschieht bei einem schwachen Gleichstrom von 4 bis höchstens 10 Volt. Man mißt die von einem Teilchen im Potentialgefälle zurückgelegte Strecke mittels eines geeichten Okularmikrometers.

Vervollkommen wurde diese Methode von The Svedberg (Koll. Zeitschr. 24, 156; 1918) durch Anwendung ganz kurz dauernden Gleichstroms. The Svedberg und H. Andersson haben auch andersartige Kammern beschrieben, bei welchen die Beleuchtung mittels Spiegelkondensoren geschehen kann. Hierüber müssen die Originalarbeiten eingesehen werden.

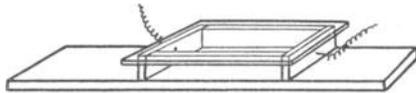


Fig. 21. Trog für ultramikroskopische Beobachtung der Überführung.

Die absolute Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidteilchen ist in der Größenordnung der eines Ions gleich und bewegt sich etwa zwischen 1 und  $10 \mu$  pro Sekunde auf ein Potentialgefälle von 1 Volt pro Zentimeter.

**Teilchengröße.** Rolla (Atti R. Accad. dei Linc. [5] 17, II, 650) hat gezeigt, daß man aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen nach einer Formel, die sich aus der Stokesschen Beziehung ableiten läßt, auch die Teilchengröße berechnen kann.

Die absolute Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  ergibt sich durch Division des zurückgelegten Weges und der Potentialdifferenz in Volt mit der dazu erforderlichen Zeit und dem Abstand der Elektroden:

$$v = \frac{s \cdot P}{z \cdot d}$$

worin  $s$  der Weg in  $\mu$ ,  $z$  die Zeit in Sekunden,  $P$  die Potentialdifferenz und  $d$  der Abstand der Elektroden in Zentimetern bedeuten.

### b) Elektrolytfällung und Elektrolytempfindlichkeit.

(„Suspensioide“ und „Emulsoide“).

Das Verhalten der Kolloidlösungen gegenüber Elektrolyten steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Ladung der Kolloidteilchen, über welche im vorigen Abschnitt berichtet worden ist. Es können im folgenden wegen der Knappheit des zur Verfügung stehenden Raumes nur die in kolloid-analytischer Beziehung wichtigsten Fällungsphänomene behandelt werden. Hierher gehört in erster Linie das unterschiedliche Verhalten der sog. „Suspensioide“ und „Emulsoide“ gegenüber Elektrolyten. Während ungeschützte (nicht mit einem „Emulsoid“

vereinigte) suspensioide Lösungen, also beispielsweise kolloide Lösungen der Metalle, Metalloide, der Oxyde, der Sulfide usw. eine außerordentlich hohe Elektrolytempfindlichkeit besitzen, zeigen die „Emulsioide“ eine wesentlich größere Beständigkeit gegen Elektrolyte und flocken erst bei hohen Salzkonzentrationen aus.

Man kann unter gewissen Voraussetzungen diese verschiedene Elektrolytempfindlichkeit als Kennzeichen jener beiden großen Kolloidklassen verwenden.

Die Prüfung der Elektrolytempfindlichkeit darf nur gegen Alkali-, Ammon-<sup>1)</sup> oder Magnesiumsalze vorgenommen werden, während z. B. Schwermetallsalze auch bei gewissen „Emulsoiden“ (den Eiweißkörpern) schon in kleinen Konzentrationen Fällungen bewirken, in größeren aber die (Emulsoid-) Niederschläge unter Umständen wieder zur Auflösung bringen (Komplexbildung).

**Allgemeines über Koagulation.** Die Koagulation von Kolloidteilchen beruht auf einer Entziehung bzw. Neutralisation von deren elektrischer Ladung durch das Kation bzw. Anion des zugesetzten Elektrolyten. Bei der Koagulation positiver Hydrosole spielen die Anionen, bei der Flockung negativer Hydrosole hingegen die Kationen die Hauptrolle. Die Wirkung der mit einem entgegengesetzten Vorzeichen behafteten Ionen auf die Kolloidteilchen ordnet sich im allgemeinen nach der Wertigkeit der ersteren, so zwar, daß dreiwertige Ionen ein größeres Fällungsvermögen als zweiwertige und diese wiederum ein größeres als einwertige haben<sup>2)</sup>. Die Entladung der Kolloidteilchen braucht dann nicht bis zum isoelektrischen Punkt zu gehen, sondern die Flockung tritt bereits bei dem sog. kritischen Potential, welches ungefähr bei  $\pm 0,03$  Volt liegt, ein.

**Ermittlung der Fällungswerte.** H. Freundlich (Zeitschr. f. phys. Chemie 73, 385; 1910) hat den sog. Fällungswert aufgestellt, welcher vielfach als Maß für die Fällungswirkung der Elektrolyte bzw. Ionen gegenüber einem bestimmten Hydrosol benutzt wird. Nach Freundlich erhält man solche Fällungswerte in der Weise, daß je 20 ccm eines bestimmten Hydrosols, beispielsweise Arsensulfid, mit je 2 ccm der Elektrolytlösung regelmäßig zunehmender Konzentrationen versetzt werden; danach wird umgeschüttelt und 2 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist entweder eine Koagulation eingetreten, oder das Hydrosol ist noch klar. Nunmehr werden die einzelnen Flüssigkeiten filtriert und aus der Reihe derselben diejenigen beiden Lösungen genommen, von denen die eine ein etwas getrübbtes, die nächstfolgende ein klares Filtrat geliefert hat. Der Mittelwert zwischen den beiden für diese Lösungen angewandten Elektrolytkonzentrationen ist der Fällungswert des fraglichen Elektrolyten gegenüber dem betreffenden Sol. Diese Fällungswerte betragen bei den „Suspensoiden“ vielfach nur einige Millimol im Liter Sol, während sie bei den „emulsoiden“ Kolloiden vielhundertmal größer sind.

**Koagulationsgeschwindigkeit.** Charakteristisch noch für die

<sup>1)</sup> Zweckmäßig Ammonsulfat.

<sup>2)</sup> Wertigkeitsregel; vgl. u. a. Zsigmondy, Kolloidchemie, 1918, 75 ff.

flockende Wirkung von Elektrolyten gegenüber Kolloidystemen als deren Fällungswerte ist die Koagulationsgeschwindigkeit, welche dieselben bei gewissen Konzentrationen veranlassen. Man kann den Verlauf der Koagulation nach verschiedenen Methoden messen, einmal durch ultramikroskopische Ermittlung der Teilchenzahl in einem bestimmten Volumen des Sols während der Flockung, oder auf indirektem Wege durch Änderungen der Trübungsstärke, Oberflächenspannung oder Viscosität der Lösung<sup>1)</sup>.

Ebenso vermag das Eintreten eines Farbumschlages bzw. eine bestimmte Farbnuance ein Koagulationsstadium äußerlich zu kennzeichnen. — Ein auch nur oberflächliches Eingehen auf die hierbei in Betracht kommenden Methoden würde den Rahmen des vorliegenden Kapitels weit überschreiten und zudem nicht im eigentlich technisch-chemischen Interesse liegen. Auch ist die allgemeine Anwendbarkeit und Eindeutigkeit der genannten Methoden noch nicht so vollgültig bewiesen, daß sie schon als reifes chemisch-technisches Untersuchungsmittel herangezogen werden könnten.

**Fraktionierte Koagulation.** Sven Oden (Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 682; 1912; Koll.-Zeitschr. 10, 119; 1912) hat gezeigt, daß man auf der verschieden großen Elektrolytempfindlichkeit (Stabilität) verschieden großer Teilchen eine Trennungsmethode aufbauen kann, die zu einer Zerlegung eines polydispersen Sols in gleichteilige Fraktionen verschiedenen Teilchendurchmessers führt. Die Elektrolytempfindlichkeit gegen ein koagulierendes Salz wächst nämlich mit abnehmender Teilchengröße.

Bewährt hat sich die aus diesen Tatsachen entwickelte Methode der fraktionierten Koagulation bisher unter anderem an einem polydispersen Schwefel- und Silberhydrosol; eine Hauptbedingung war dabei, daß diese beiden Sole reversibel koaguliert werden konnten, eine Forderung, die bei Anwendung der Methode erfüllt sein muß. Bei irreversiblen Koagulationsprozessen wurde ihre Brauchbarkeit noch nicht vollgültig festgestellt.

**Ausführung der Methode.** Für die Koagulation sind allmählich gesteigerte Mengen eines Koagulators zu verwenden, der nicht allzu intensiv wirkt, also vorzugsweise Alkali- oder Ammonsalze.

An Stelle der sich steigernden Mengen dieser Salze, welche hinzuzufügen sind, kann man auch bei konstantem Salzgehalt durch Variation der Temperatur (Sven Oden, Koll.-Zeitschr. 9, 100; 1911) die Abscheidung der einzelnen Fraktionen bewirken.

Bezüglich genauerer Einzelheiten muß auf die Originalarbeiten Sven Odens (l. c.) verwiesen werden.

Die Methode dürfte sich in den verschiedensten Gebieten der technischen Kolloidchemie und der Kolloidanalyse bewähren, so beispielsweise bei Bodenanalysen als Hilfsmittel bei Trennungs- und Schlämmsversuchen.

**Aussalzen der Eiweißkörper.** Die auf anorganische reversible Kol-

<sup>1)</sup> Während der Drucklegung dieses Kapitels erschien eine auch in technologischer Hinsicht sehr beachtliche Arbeit von Wo. Ostwald und v. Hahn: „Über kinetische Flockungsmesser, I.“, Kolloid.-Z. 30, 62; 1922.

loide angewandte Methode der fraktionierten Koagulation hat weitgehende Ähnlichkeit mit der in der physiologischen Chemie schon lange geübten Aussalzmethode von Eiweißkörpern, welche bekanntlich zu meist mit Ammonsulfat vorgenommen wird und je nach der Konzentration dieses Salzes zu Fraktionen verschiedener kolloid-chemischer Beschaffenheit führt. Es werden auf diese Weise nicht nur Bestandteile verschiedenen chemischen Verhaltens, sondern wie Bechhold (Koll.-Zeitschr. 2, 35; 1907) gezeigt hat, auch solche verschiedener Teilchengröße gefaßt, was durch Parallelität der Reihenfolge der Aussalzbarekeit eines Albumosengemisches z. B. mit der Reihenfolge der Ultrafiltrierbarkeit durch Filter verschiedener Porenweite in Erscheinung tritt.

Bei der Eiweißfraktionierung durch Aussalzen scheiden sich zunächst die Anteile von komplizierterem Bau, also von größerem Molekulargewicht, aus, während die schwer aussalzbaren ein kleineres Molekulargewicht besitzen. Die komplizierter gebauten Eiweißstoffe können mit weitporigeren Filtern zurückgehalten werden als die bei höheren Salzkonzentrationen ausfallenden einfacheren Eiweißkörper; also auch hier bestand schon eine gewisse Beziehung zwischen Teilchengröße und Salzempfindlichkeit, die von Sven Odén nunmehr an anorganischen reversiblen Kolloiden bestätigt wurde.

**Schutzwirkung (Goldzahlbestimmung).** Es wurde gelegentlich erwähnt, daß geschützte Kolloidlösungen wesentlich widerstandsfähiger gegenüber Elektrolyten sind, als nicht geschützte. Die Schutzwirkung wird bei Kolloidlösungen erreicht durch Zugabe „emulsoider“ Kolloide, beispielsweise von Eiweißkörpern. Metallhydrosole u. dgl. mehr erlangen durch das Schutzkolloid dieselbe Elektrolytunempfindlichkeit, welche dieses selbst besitzt. Es sind also ganz erheblich höhere Salzkonzentrationen erforderlich, derartig geschützte Kolloide zur Ausfällung zu bringen (vgl. S. 1298). Es erscheint daher von Wert, die Schutzwirkung einzelner „Emulsoider“ festzustellen. Dieses geschieht u. a. nach der Goldzahlmethode von Zsigmondy, welche ein relatives Bild von der schützenden Kraft einzelner Schutzkolloide gegenüber Goldsol zu geben vermag. Zsigmondy versteht unter Goldzahl diejenige Anzahl von Milligrammen Schutzkolloid, welche eben nicht mehr ausreicht, den Farbumschlag von 10 ccm hochroter Goldlösung<sup>1)</sup> gegen Violett zu verhindern, der ohne Kolloidzusatz durch 1 ccm 10 proz. Kochsalzlösung hervorgerufen wird.

Es sei allerdings bemerkt, daß die so erhaltenen relativen Werte für die Schutzwirkung gewisser Kolloide auf Gold sich gegenüber anderen Kolloidlösungen wesentlich verschieben können.

### e) Capillaranalyse.

Auf die Methode des Capillarisiereus wurde schon kurz bei der Dialyse (S. 1284) eingegangen und daselbst gezeigt, in welcher Weise man den Fortschritt derselben capillaranalytisch verfolgen kann. Eine

<sup>1)</sup> „Au<sub>p</sub>“ (hergestellt nach der „Formolmethode“) mit ca. 0,005% Goldgehalt. Näheres bei Zsigmondy, Zeitschr. f. analyt. Chem. 40, 697; 1901 und Kolloidchemie 1918, 173ff.

ganze Reihe von Beispielen, welche die Anwendung der Capillaranalyse in dieser Richtung betreffen, gibt Sahlbom, (Koll.-chem. Beih. 2, 79; 1910), welcher ausführlich die Anwendung der capillaranalytischen Methode auf elektropositive Kolloide erörtert.

Die Methode Sahlboms gründet sich auf die schon von Schönbein<sup>1)</sup> und Goppelsroeder<sup>1)</sup> entwickelte Arbeitsweise und hat bezüglich der Kolloide zu recht bemerkenswerten Ergebnissen geführt.

Die Capillaranalyse ermöglicht es, anorganische Kolloide nach ihrem elektrischen Charakter zu klassifizieren. Beim Aufsteigen von Flüssigkeiten in einem Capillarmedium wird durch Strömungsströme eine elektromotorische Kraft erzeugt, welche die Entladung positiv geladener Kolloidteilchen herbeiführt, während die negativen Teilchen ihre Ladung behalten. Die Folge davon ist, daß die positiven Teilchen koaguliert werden müssen, während die negativen sich ungehindert in den Capillaren bewegen können. Dieses führt zu dem Effekt, daß positive Sole nicht oder kaum in einem Filtrierpapierstreifen aufsteigen, im Gegensatz zu den negativen Solen, welche sich in dem Capillarmedium ungehindert ausbreiten (Fig. 28).

Im übrigen sei nochmals auf die für den Kolloidchemiker sehr wichtige und umfangreiche Arbeit von Sahlbom verwiesen, welche alle Einzelheiten der Arbeitsweise ausführlich erörtert.

### 3. Optisch-analytische Methoden.

(Optische Differenzierung.)

#### a) Tyndallmetrie.

Die Tyndallmetrie spielt für die Kolloidanalyse eine sehr wichtige Rolle. Sie beruht auf folgender Erscheinung:

Schickt man ein paralleles oder konvergentes Bündel von Lichtstrahlen durch eine Kolloidlösung, so bemerkt man das Auftreten eines mehr oder weniger deutlichen Lichtkegels in derselben (Faraday-Tyndall-Kegel). Es gelingt mit diesem Verfahren, die heterogene Beschaffenheit von Lösungen erkennbar zu machen, welche dem bloßen Auge in der Durchsicht oder Aufsicht keinerlei Trübungen darbieten. Die Erscheinung der „Tyndall-Helligkeit“ beruht auf der Fähigkeit von kleinen Teilchen, auftreffende Lichtstrahlen diffus zu reflektieren bzw. abzubeugen (Lord Rayleigh).

Ein Lichtkegel tritt indessen auch auf, wenn man Lichtstrahlen in ein fluoreszierendes Medium fallen läßt, z. B. in eine Lösung Fluorescein, Chininsulfat, Eosin oder dgl., also in Lösungen, welche jeder räumlichen Heterogenität entbehren.

**Unterscheidung zwischen Faraday-Tyndall-Kegel und Fluoreszenzkegel.** Man kann indessen sehr leicht diesen Fluoreszenzkegel von dem oben beschriebenen Faraday-Tyndall-Kegel unterscheiden, indem man die Kegel mittels eines Nicolschen Prismas senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Lichtstrahlen betrachtet (Fig. 22). Beim Drehen des Nicols um seine Achse sieht man, daß in bestimmten Stellungen (bei

<sup>1)</sup> I. c. S. 1279.

Drehung um  $360^\circ$  2 mal) der Faraday-Tyndall-Kegel verschwindet oder doch stark geschwächt erscheint, während der Fluoreszenzkegel in jeder Stellung des Prismas gleiche Intensität zeigt. Das Tyndall-Licht ist also linear polarisiert, während das Fluoreszenzlicht unpolarisiert ist.

**Zweck der Tyndallmetrie.** In neuerer Zeit wurde nun die Methode des Faraday-Tyndall-Kegels von ihrer eben geschilderten qualitativen Bedeutung auch zu quantitativem Wert erhoben. Die photometrische Messung der Tyndall-Helligkeit hat sich als sehr wichtig erwiesen zur Bestimmung des Trübungsgrades, für welchen die Intensität des abgelenkten Lichtes ein direktes Maß vorstellt. So ward es

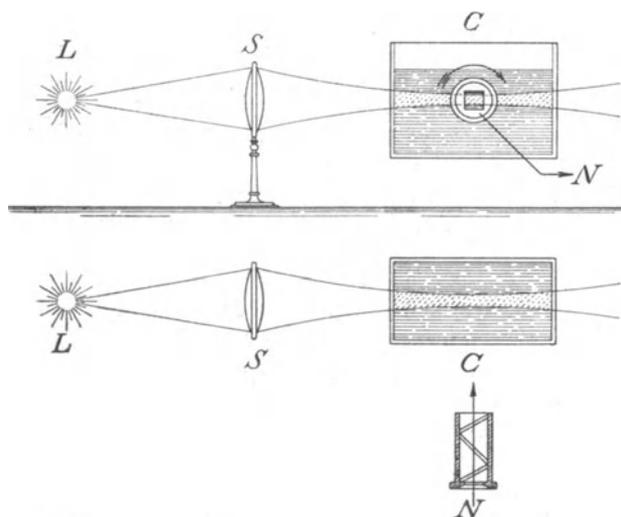


Fig. 22. Lichtkegel-Beobachtung mit Nicol.

$L$  = Lichtquelle,  $S$  = Sammellinse,  $C$  = Cuvette,  $N$  = Nicol.

möglich, zwischen Lösungen verschiedener Konzentration desselben Kolloids messende Vergleiche anzustellen, da die Tyndall-Helligkeit und Konzentration in diesem Fall einander proportional sind, gleiche Teilchengröße in den verschiedenen Kolloidlösungen vorausgesetzt. Die Messung des Trübungsgrades gestattet weiterhin Koagulationsvorgänge zu verfolgen, wie sie sich häufig in Kolloidlösungen abspielen. Sie ist ferner geeignet zur Untersuchung von Abwässern und außerdem bei den verschiedensten kolloid-analytischen Arbeiten mit Erfolg heranzuziehen. Dagegen ist, wie Mecklenburg (vgl. S. 1303) gezeigt hat, die von dem Rayleighschen Gesetz geforderte Abhängigkeit des Tyndall-Effektes von der Wellenlänge des Lichtes und Größe gewisser Kolloidteilchen nur innerhalb bestimmter Grenzen erfüllt.

**Apparate.** Es sind nun im Laufe der Zeit eine ganze Reihe von Apparaten zur Messung des Trübungsgrades angegeben worden, so das Diaphanometer (König, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1904,

Heft 3, und König u. Krüss, ebenda 1904, Heft 10) von König und Krüss, fernerhin Versuchsanordnungen von Kamerlingh Onnes und Keesom (Lit. Koll.-Zeitschr. 14, 173; 1914), von Valentiner und Mecklenburg (Zeitschr. f. anorgan. Chemie 74, 239; 1912), von Wilke und Handovsky (Drudes Ann. d. Phys. 42, 1145; 1913).

**Das Tyndallmeter von Mecklenburg.** Im folgenden soll nur das Tyndallmeter von Mecklenburg (Koll.-Zeitschr. 14, 172; 1914) beschrieben werden. Dieses Instrument ist schematisch in der Fig. 23 dargestellt. Die Beschreibung des Instrumentes sei mit den eigenen Worten des Erfinders wiedergegeben:

„Die ganz schematisch gehaltene Fig. 23 zeigt einen Vertikal-Längsschnitt durch das Tyndallmeter.

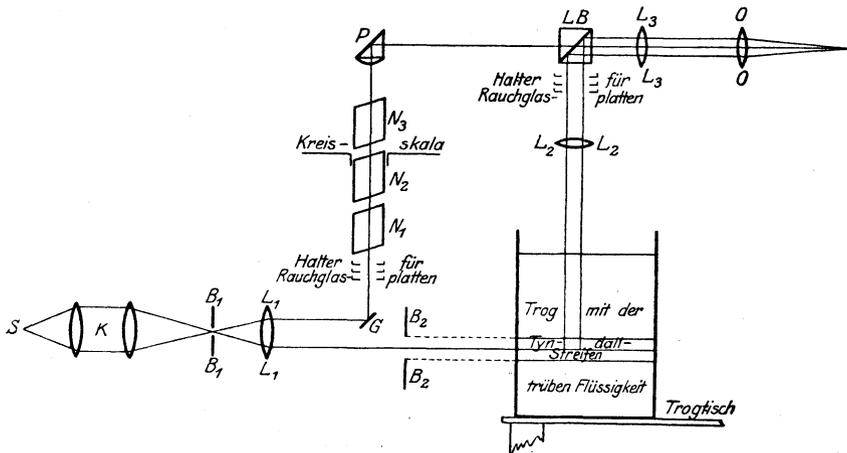


Fig. 23. Tyndallmeter von Mecklenburg (schematisch).

Das von der Lichtquelle  $S$  ausgehende Licht wird durch einen Kondensator  $K$  auf die Blendenöffnung  $B_1$  konzentriert, wobei es wesentlich ist, daß die ganze Blendenöffnung von der Lichtquelle vollkommen gleichmäßig beleuchtet wird. Von der Blendenöffnung  $B_1$  geht das Licht zu einer Linse  $L_1$ , durch die es parallel gemacht wird. Von dem so entstehenden Bündel paralleler Strahlen wird die obere Hälfte durch ein im Winkel von  $45^\circ$  gegen die Achse des Strahles geneigte Gipsplatte  $G$  abgefangen und diffus reflektiert. Ein Teil des diffus reflektierten Lichtes passiert eine aus einem System beliebig auswechselbarer Rauchglasplatten und drei Nicols  $N_1$ ,  $N_2$  und  $N_3$  bestehende Schwächungsvorrichtung, wird von einem totalreflektierenden Prisma  $P$  in einem Winkel von  $90^\circ$  reflektiert, gelangt dann zu einem Lummer-Brodhunschen Würfel  $LB$ , dessen mittleren Teil es beleuchtet, und schließlich durch die Linse  $L_3$  und das Okular  $O$  in das Auge des Beobachters. Durch Einschaltung oder Entfernung von Rauchglasplatten an einer durch Drehung des mittleren Nicols um einen an einer Kreisskala ablesbaren Winkel kann dieses Licht in beliebigem und genau bekanntem Maße geschwächt werden. Bei

den Messungen wird es so weit geschwächt, daß seine Intensität gleich der ebenfalls in dem Lummer-Brodhunschen Würfel  $LB$  zur Beobachtung gelangenden Intensität des Tyndallstreifens ist.

Der Tyndallstreifen wird von der unteren Hälfte des von der Linse  $L_1$  ausgehenden und nach dem Durchgange durch eine gegen andere Blenden von beliebigem Querschnitt auswechselbare Blende  $B_2$  von  $10 \times 10$  mm Querschnitt in den Trog tretenden Bündels paralleler Strahlen erzeugt. Das von dem Tyndallstreifen ausgehende Licht geht durch die Linse  $L_2$  ebenfalls zum Photometerwürfel  $LB$  und wird an dessen Silberschicht in einem Winkel von  $90^\circ$  durch die Linse  $L_3$  und das Okular  $O$  zum Auge des Beobachters hin reflektiert. Vor dem Eintritt in den Trog kann das parallele Licht durch eine leicht einschaltbare Linse konvergent gemacht und die Spitze des Lichtkegels in die optische Achse der Linse  $L_2$  gebracht werden.

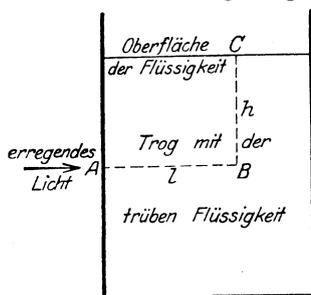


Fig. 24. Trog.

Die beobachtete und gemessene Intensität des Tyndallstreifens hängt, da sowohl das den Streifen erzeugende als auch das von ihm ausgehende Licht durch Absorption in der Flüssigkeit geschwächt wird, je nach der Trübheit und der Farbe der Lösung in mehr oder minder hohem Maße von der Stelle  $B$  des Troges (vgl. Fig. 24) ab, an der die Messung vorgenommen wird. Um von dieser Unsicherheit, die, wie die weiter unten

folgenden Messungen beweisen, sehr erhebliche Beträge annehmen kann, frei zu werden, ist es erforderlich, einerseits bei konstanter Helligkeit des erzeugenden Lichtes, d. h. bei konstanter Entfernung  $AB = l$  von der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes in den Trog, in verschiedenen Höhen  $CB = h$  unterhalb der Oberfläche der Flüssigkeit, andererseits bei konstanter Schwächung des Tyndalllichtes, d. h. in konstanter Höhe  $h$ , in verschiedenen Entfernungen  $l$  Messungen anzustellen. Daher wurde der Trogtisch nach zwei Richtungen, nämlich einerseits in der Richtung von links nach rechts für variable Entfernungen  $l$ , andererseits in vertikaler Richtung für variable Entfernungen  $h$  verschiebbar gemacht und Vorsorge getroffen, daß der Betrag der Verschiebung an zwei außerhalb des den ganzen Apparat einschließenden Schutzkastens angebrachten Skalen abgelesen werden kann.“

Das Tyndallmeter wird von der Firma Franz Schmidt und Haensch in Berlin S 42, Prinzessinnenstr. 16, gebaut und eignet sich zu Untersuchungen von trüben Medien aller Art (kolloide Lösungen, Abwässer u. dgl.) sowie zur Erkennung von Fluoreszenzerscheinungen im Unterschiede zur Tyndallhelligkeit.

Mecklenburg hat die Ergebnisse seiner Messungen mit diesem Instrument in relativen Zahlen angegeben. Um dieselben vergleichbar mit den durch ein anderes Instrument erhaltenen Zahlen zu machen, also ein Bild von den wirklichen Größenordnungen der Zahlenwerte zu erhalten, macht Mecklenburg folgende Angaben:

„Stellt man an Stelle der Flüssigkeit eine im Winkel von  $45^\circ$  gegen die Achse des Bündels paralleler Strahlen geneigte Gipsplatte, von der das auffallende Licht diffus reflektiert wird, in den Trog und mißt das von ihr ausgesendete Licht mittels des Tyndallmeters, so erhält man den Wert 1,343, d. h. bei dem für die Versuche benutzten Instrument wird der Photometerwürfel von der Gipsplatte 1,343 mal stärker als von dem (infolge des Durchgangs durch das Nicol-System geschwächten) Vergleichslicht beleuchtet. Setzt man also die Helligkeit der Gipsplatte gleich 1, so lassen sich sämtliche direkt gemessenen Helligkeiten durch Division durch 1,343 oder, wenn die entsprechenden Zahlenwerte durch Multiplikation der direkt gemessenen Helligkeiten mit 1000 entstanden sind, durch Division durch 1343 auf die Helligkeit der Gipsplatte als Einheit reduzieren.“

In neuester Zeit hat Sekera (Koll.-Zeitschr. 28, 172; 1921) ein einfaches Tyndall-Photometer für Koagulationsversuche angegeben, auf welches hier jedoch wegen des Rummangels nur verwiesen sein möge. Über Trübungsmesser gibt es eine sehr umfangreiche Literatur<sup>1)</sup>, der Einzelheiten über die Arbeitsweisen entnommen werden können.

### b) Ultramikroskopie.

Ein ausführliches Eingehen auf das Thema der Ultramikroskopie würde ein Buch für sich vorstellen. Die seit ihrer Entstehung geschaffenen Apparate sind so vielgestaltig und andererseits so ausführlich in der Literatur beschrieben, daß wir hier nur eine Aufzählung der wichtigsten Instrumente geben können, deren Handhabung in den Originalarbeiten eingesehen werden muß. Auch die Druckschriften der diese Instrumente herstellenden Firmen geben ausführliche Gebrauchsanweisungen.

Ebenso braucht auf die Wichtigkeit der Mikroskopie für kolloid-analytische Untersuchungen wohl nicht mehr aufmerksam gemacht zu werden. Hier hat sich die Ultramikroskopie für alle Zeiten einen hervorragenden Platz gesichert.

**Apparate.** Die wichtigsten in Frage kommenden Apparate sind das Spaltultramikroskop nach Siedentopf und Zsigmondy (Firma C. Zeiß, Jena) [Ann. d. Phys. (4) 10, 1; 1903] und das mit ihm verwandte Immersionsultramikroskop nach Zsigmondy (Firma R. Winkel, Göttingen) [Phys. Zeitschr. 14, 975; 1913, vgl. ferner Zsigmondy und Bachmann, Koll.-Zeitschr. 14, 281; 1914], ferner die als Spiegelkondensoren für ultramikroskopische Beobachtungen hervorragend geeigneten Paraboloid- und Kardiod-Kondensoren (H. Siedentopf), die Ultramikroskope von F. Jentzsch (Firma E. Leitz, Wetzlar), weiterhin der Spiegelkondensator von C. Reichert, Wien, usw.

**Quantitative Messungen.** Das Prinzip der Ermittlung von Teilchenzahl und Teilchengröße ist bei allen diesen Instrumenten das gleiche.

<sup>1)</sup> Vgl. Mecklenburg, l. c., ferner Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie 1920, 44.

In einem optisch oder mechanisch abgegrenzten Volumen wird die Auszählung der Teilchen eines Hydrosols vorgenommen, wobei man dafür Sorge trägt, daß in den beobachteten sehr kleinen Raum von 100 bis etwa  $800 \mu^3$  nur wenige Teilchen pro Sekunde durch die Brownsche Bewegung verschlagen werden können. Man erreicht dies durch eine geeignete von Fall zu Fall vorzunehmende Verdünnung des Ursprungspräparates. Mehr als 1 bis 5 Teilchen sollen pro Sekunde nicht zur Beobachtung gelangen. Die Bestimmung der mittleren Teilchenzahl in dem beobachteten Volumen geschieht durch Vornahme einiger hundert Zählungen der in äquidistanten Zeitpunkten in dem fraglichen Raum gerade enthaltenen Teilchen. Man kommt auf diese Weise zu Zahlenreihen wie die folgende: 1, 0, 4, 2, 2, 0, 3, 5, 2, 3 usw. usw. Das Mittel aus einer großen Zahl dieser Bestimmungen liefert die mittlere Teilchenzahl.

Hat man ein annähernd gleichteiliges Hydrosol vor sich und kennt man das spez. Gew.  $s$  der zerteilten Substanz, so kann man unter Annahme der Würfelgestalt der Teilchen (z. B. beim Goldhydrosol) aus Teilchenzahl  $n$  und Masse  $A$  der zerteilten Substanz in der Volumeneinheit die Lineardimension  $l$  der Teilchen ermitteln nach der von Zsigmondy gegebenen Formel:

$$l = \sqrt[3]{\frac{A}{s \cdot n}}$$

**Optisch leeres Wasser.** Wichtig für ultramikroskopische Beobachtungen ist ein optisch leeres Verdünnungswasser, welches dazu dient, die Abstände zwischen den Kolloidteilchen einer Ursprungslösung soweit zu vergrößern, daß, wie oben gefordert, nur wenige Teilchen in dem Beobachtungsraum erscheinen können. Der einfachste Weg, um ein solches optisch leeres Verdünnungswasser zu erhalten, besteht darin, daß man ein destilliertes Wasser in großen Gefäßen lange Zeit an einem ruhigen Ort stehen läßt, bis sich alle Verunreinigungen (Staubteilchen) abgesetzt haben. Man entnimmt das Verdünnungswasser etwa 10 cm über dem Boden.

Unter den zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten, welche die Ultramikroskopie finden kann, möge hier nur auf das wichtige Bereich der Zustandsänderungen verwiesen sein (Flockung, Gelatinierung usw.), welche sich im Ultramikroskop qualitativ und quantitativ feststellen und verfolgen lassen, und für die technischen Kolloidlösungen große Bedeutung haben können.

### c) Optische Drehung und Zustandsänderungen.

Eine Reihe von Zustandsänderungen, insbesondere solche, die in Emulsoiden (z. B. Gelatinelösungen) vor sich gehen, geben sich durch Drehung der Polarisationssebene zu erkennen und lassen sich mit einem gewöhnlichen Polarimeter feststellen. Es ist daher angebracht, in der Kolloidanalyse in besonderen Fällen auch dieses Instrumentes nicht zu vergessen.

**d) Das Polarisationsmikroskop in der Kolloidanalyse.**

Nach Arbeiten von Hans Ambrohn (Inaug.-Diss. Jena 1914; Koll.-Zeitschr. **13**, 200; 1913) hat sich das Polarisationsmikroskop z. B. bei der Untersuchung des optischen Verhaltens von Cellulosen bei der Nitrierung sehr bewährt; die Nitrocellulosen rechnen ja gleichfalls zu den Kolloiden, da sie in gewissen organischen Flüssigkeiten, wie Äther-Alkohol, Aceton usw., typisch kolloide Lösungen liefern. Zwischen dem Stickstoffgehalt und den optischen Eigenschaften der Nitrocellulosen bestehen nun ganz bestimmte Beziehungen. Die Anwendung des Polarisationsmikroskops zur Prüfung der nitrierten Fasern hat daher auch praktisch in der Industrie der Nitrocellulosen große Bedeutung gewonnen, besonders zur Feststellung des Gleichmäßigkeitsgrades der Nitrierung. Im übrigen muß hier auf die Originalliteratur (Inaug.-Diss. Jena 1914; Koll.-Zeitschr. **13**, 200; 1913) verwiesen werden.

**e) Interferometrie.**

(Konzentrationsbestimmungen kolloider Lösungen.)

Das Flüssigkeitsinterferometer (Wasser-Interferometer) von F. Löwe, Jena, ist durch die Arbeiten von Marc (Chem.-Ztg. **36**, 537; 1912 und Koll.-Zeitschr. **11**, 195; 1912) als ein sehr wichtiges Hilfsmittel bei kolloidanalytischen Untersuchungen eingeführt worden. Es eignet sich in hervorragender Weise zur Bestimmung der Konzentration von Kolloidlösungen in besonders niedrigen Konzentrationsbereichen, gestattet indessen auch infolge seiner Konstruktion die Ermittlung höherer Konzentrationen durch Vergleich mit einer Standardlösung annähernd gleicher, aber bekannter Stärke. Das Löwische Flüssigkeits-Interferometer wird durch die Firma C. Zeiß, Jena, schon seit einer Reihe von Jahren hergestellt. Es nimmt unter den Instrumenten, welche den Brechungsindex von Lösungen für analytische Zwecke ausnutzen, was Empfindlichkeit anlangt, die erste Stelle ein. Prinzipiell gründet es sich auf eine Anordnung von Lord Rayleigh, welche dieser zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens von Edelgasen verwendet hatte. Es unterscheidet sich jedoch von allen Interferenzrefraktometern durch die Vereinigung des Meßprinzips der Interferenz mit dem Konstruktionsprinzip der sog. Autokollimation (Löwe, Phys. Zeitschr. **11**, 1047; 1910; und Koll.-Zeitschr. **11**, 226; 1912).

Um dieses Konstruktionsprinzip leichter verständlich zu machen, möge zunächst die einfachere Konstruktion von Lord Rayleigh, bei welcher Kollimator und Fernrohr getrennt sind, beschrieben werden. Fig. 25 veranschaulicht die Rayleighsche Konstruktion.

Ein aus dem Kollimator *Kl* kommendes Bündel paralleler Lichtstrahlen (weißes Licht) gleitet zur Hälfte über die Gaskammern *GL* hinweg, weiterhin läuft es durch die Hilfsplatte *H* über den Kompensator *Pl* hin, passiert zwei parallele, gleichbreite Spaltblenden, die auf das Objektiv des Fernrohrs *F* aufgebracht sind, und erzeugt im Fernrohr eine Fraunhofersehe Beugungserscheinung, deren reinweißes Maximum von sehr feinen schwarzen und bunten Streifen durchzogen ist, eine Interferenzwirkung der beiden kohärenten, durch die Spaltblende

gegangenem Strahlenbündel. Diese Strahlenbündel werden bei der Messung nicht verändert, und ihr Beugungsspektrum stellt eine ideale

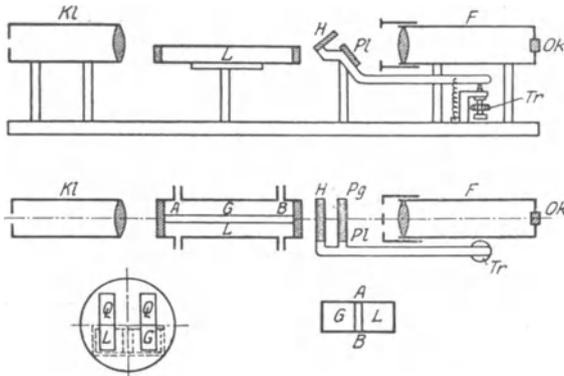


Fig. 25. Rayleighsches Interferometer.

Nullmarke dar. Die untere Hälfte des parallelstrahligen Lichtbündels passiert dagegen die Gaskammern, ein Teil geht durch die Gaskammer  $G$ , ein Teil durch die Luftkammer  $L$  unter der Hilfsplatte  $H$  hin und durch die Kompensatorplatten  $Pg$  bzw.  $Pl$ , passiert ebenfalls die Doppelblende und tritt in das Fernrohr  $F$

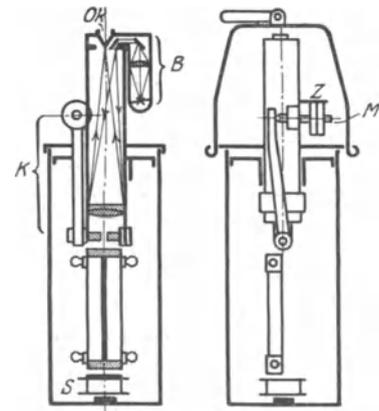


Fig. 26. Tragbares Gasinterferometer nach Löwe. Wasserinterferometer analog gebaut. Raum für Gaskammern ersetzt durch Temperierbad mit Versuchs- und Vergleichswasserkammern.  $x$  im Tubus  $B$  = Lämpchen. Pfeile = Richtung der Strahlen auf dem Hin- und Rückwege.  $S$  = Spiegel mit Doppelblende.  $K$  = Hebelarm.  $M$  = Mikrometertrommel.  $Z$  = Umdrehungszähler des Kompensators.  $Ok$  = Okular.

ein. Die sowohl im oberen wie im unteren Teil des parallelstrahligen Lichtbündels nach Passieren der Doppelblende und des Fernrohrs auftretende Interferenzerscheinung (Beugungsspektren) wird im Okular  $Ok$  wahrgenommen. Wird nun in die Gaskammer  $G$  ein Gas von anderem Brechungsindex als Luft, welche letztere sich in  $L$  befindet, gefüllt, so ändert sich die optische Weglänge, was eine Verschiebung der im unteren Teil des Gesichtsfeldes befindlichen Interferenzstreifen zu Folge hat. Mittels der Kompensatorplatte  $Pl$ , die durch eine feine Mikrometervorrichtung bedient wird, ist es möglich, die optischen Weglängen in beiden Räumen so gegeneinander abzugleichen, daß von zwei schwarzen Streifen begrenzte, leicht erkennbare Maximum nullter Ordnung wieder in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht werden und mit dem im oberen Teil als Nullmarke vorhandenen Maximum genau auf Koinzidenz eingestellt werden kann.

Bei der Untersuchung von Kolloidlösungen nun geschieht die Einstellung nach Marc (l. c.) zweckmäßig unter Beobachtung der beiden, das Maximum nullter Ordnung begrenzenden, schwarzen

Streifen (Minima) und der dieselben säumenden bunten Streifen, der Spektre 1., 2. usw. Ordnung.

Im Flüssigkeits-Interferometer sind nun Kollimator und Fernrohr in einem Teil vereinigt (Prinzip der sog. Autokollimation); Fig. 26 zeigt dessen Konstruktion, die mit Hilfe der Unterschrift genügend deutlich gemacht ist.

Als Flüssigkeitskammern dienen Einzel- oder Doppelkammern, die sich während der Untersuchung in einem Temperierbad befinden und eine Länge von 5 bis 40 mm haben, je nach der gewünschten Empfindlichkeit.

Bei sehr schwach konzentrierten Kolloidlösungen kann die Einzelkammer Verwendung finden, wobei das Temperierwasser selbst als Vergleichsflüssigkeit dient (Fig. 27). Bei höher konzentrierten Lösungen findet die Doppelkammer Anwendung, in deren eine Hälfte man eine Lösung von annähernd gleicher, aber bekannter Konzentration, wie die zu untersuchende Flüssigkeit sie besitzt, zum Vergleich einfüllt.

Marc (l. c.) hat eine große Zahl von Kolloidlösungen untersucht und das Instrument zur Bestimmung von deren Konzentrationen, ganz besonders in den niederen Bereichen, vorzüglich geeignet gefunden. Zwischen Konzentration und der Kompensatorablesung besteht nahezu Proportionalität.

Bei getrübbten Lösungen ist die Gefahr vorhanden, daß man auf ein falsches Streifen-system einstellt, was natürlich recht erhebliche Fehler bedingen würde. Überhaupt ist das richtige Erkennen der zueinander gehörenden Streifenpaare im unteren und oberen Teil des Gesichtsfeldes von großer Wichtigkeit, speziell bei der Untersuchung von Kolloidlösungen.

Bevor man mit diesem für die Kolloidanalyse so sehr wichtigen Instrument Untersuchungen vornimmt, empfiehlt es sich, die eingehenden Darlegungen von Marc (l. c.) über diesen Gegenstand zu studieren. Hier können dieselben wegen ihres Umfanges nicht einmal auszugsweise Aufnahme finden.

#### 4. Thermische Zerlegungsmethoden.

Auch das Verhalten vieler Kolloidlösungen gegen Kälte und Hitze hat eine wichtige Bedeutung für die Kolloidanalyse gewonnen.

Der Zweck der thermischen Einwirkung besteht ja ebenfalls in einer Zerlegung der Kolloidsysteme in disperse Phase und Dispersionsmittel, wie sie auch in den anderen, auf Trennung abzielenden Methoden (Ultrafiltration, Elektrophorese usw.) erreicht wird.

##### a) Ausfrieren der Sole.

Das Gefrieren hat dieselbe Wirkung gegenüber kolloiden Lösungen wie Elektrolyte oder Wasserentziehung beim Eintrocknen. Solche

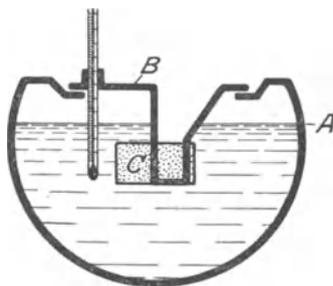


Fig. 27. Querschnitt durch die Einzelkammer *B* und das Temperierbad *A*. *C* = Fensterplatte aus optischem Glas.

Kolloidsysteme, die hiergegen widerstandsfähig sind, werden auch durch Gefrierenlassen nicht irreversibel vom Dispersionsmittel getrennt, sind also wieder zerteilbar. Hingegen werden elektrolyt- bzw. gegen Trocknung empfindliche Sole (z. B. ungeschützte Metallhydrosole) irreversibel geflockt.

Ebenso empfindlich sind in dieser Beziehung weitgehend dialysierte Kolloide (kolloides Eisenhydroxyd), die kein Peptisationsmittel bzw. zu wenig davon enthalten (Bobertag, Feist u. H. W. Fischer, Ber. **41**, 3675; 1908 und Lottermoser, ebenda S. 3976 und Gutbier und Flury, ebenda S. 4259 u. a. m.).

Um eine Trennung des Kolloids vom Zerteilungsmittel mittels Ausrierens zu erreichen, ist es zweckdienlich, das Erstarren des Sols langsam vor sich gehen zu lassen.

Die Gefriermethode kann überall da mit Vorteil Anwendung finden, wo eine Zerlegung auf anderem Wege (z. B. durch Ultrafiltration) auf Schwierigkeiten stößt, oder wo man Fremdstoffe, wie koagulierende Elektrolyte, ausschalten und das Kolloid in reiner Form vom Dispersionsmittel getrennt erhalten will.

#### b) Hitzekoagulation.

Wie beim Gefrieren ist auch beim Erhitzen mancher Kolloidlösungen eine reinliche Trennung des Kolloids vom Zerteilungsmittel möglich, ohne daß Fremdstoffe in Wirkung treten müssen (vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie **1918**, 113ff.). Die Anwendung der Hitzekoagulation empfiehlt sich in den gleichen Fällen wie die Gefriermethode, sofern die Kolloide genügende Empfindlichkeit gegenüber Temperaturerhöhung zeigen. Diese ist natürlich von Fall zu Fall verschieden und muß jedesmal ermittelt werden.

Besonders wird man die Hitzekoagulation im Gebiet der Eiweißkörper unter Umständen mit Vorteil verwenden können. Die Koagulationsphänomene sind dabei jedoch so vielgestaltig und verwickelt, daß hier nur auf die Literatur verwiesen werden kann<sup>1)</sup>.

### 5. Physikalisch-chemische Eigenschaftsbestimmungen.

#### a) Innere Reibung (Viscosität, Zähigkeit) kolloider Lösungen.

Eine der bei der Untersuchung von Kolloidlösungen zumeist angewandten Methoden ist diejenige der Zähigkeitsmessung (Viscosität). Sind doch Änderungen in der Viscosität von Kolloidsystemen die Indikatoren für eine ganze Reihe physikalisch-chemischer Wandlungen, die in Solen vor sich gehen können oder bereits vollzogen sind.

Kolloide Lösungen sind selbst unter günstigsten Bedingungen nur begrenzt stabile Systeme. Kolloidlösungen altern, und diese Alterungserscheinungen finden zumeist in einer Änderung der Zähigkeit (inneren Reibung) ihren Ausdruck.

<sup>1)</sup> Vgl. den zusammenfassenden Bericht über „Die neueren Fortschritte in der experimentellen Kolloidchemie der Eiweißkörper“ von H. Handovsky, Kolloid-Zeitschr. **7**, 183, 267. Dasselbst Literatur.

Auf die Viscosität von Kolloidlösungen äußern weiterhin ihre Einflüsse die mechanische, thermische und chemische Vorgeschichte, die Art des Dispersionsmittels, die Konzentration, die Temperatur, die Gegenwart von Fremdstoffen, Bestrahlung usw., also Ursachen, die vielfach Zustandsänderungen des Kolloids zur Folge haben, welche vornehmlich sich auch durch Änderungen der inneren Reibung der Sole zu erkennen geben.

Leider ist eine quantitative Abhängigkeit der Viscosität von Teilchenzahl und -größe noch nicht bekannt. Alle hierüber gemachten Annahmen gehören ganz in das Reich der Hypothese. Erst wenn man sicheres über die genannte Abhängigkeit weiß, wird man durch Viscositätsmessungen ein quantitatives Bild z. B. des Koagulationsfortschrittes (der Teilchenvereinigung) in einem flockenden System gewinnen können. Einstweilen haben dieselben in dieser Richtung eine mehr qualitative oder halb-quantitative Bedeutung.

Ohne Zweifel kommt der Viscosimetrie ein weitreichender Wert schon jetzt zu; noch viel mehr aber dürfte dies vielleicht in näherer oder fernerer Zukunft der Fall sein, wenn die quantitativen Zusammenhänge zwischen Struktur und Viscosität der Kolloidlösungen restlos erforscht sein werden.

Die zur Viscositätsmessung in Betracht kommenden Apparate sind die gleichen, wie für andere Zwecke. Hierüber und über die Methodik ist bereits ausführlich in den Kapiteln über Viscositätsmessung von Mineralölen, sowie von Fetten und Ölen (Bd. II S. 1251 und dieser Band S. 219, 454, 554 und 1203) abgehandelt worden, auf welche verwiesen sein möge.

#### b) Oberflächenspannung kolloider Systeme.

Wie die Viscosität ist auch die Oberflächenspannung ein sehr empfindlicher und wichtiger Indikator für physikalisch-chemische Vorgänge, bzw. Änderungen innerhalb der kolloiden Sole. Indessen ist die Oberflächenspannung minimen Einflüssen noch weit mehr unterworfen als die innere Reibung eines Kolloidsystems. Schon Spuren unabsichtlicher Verunreinigungen können hier eine bedeutende Wirksamkeit entfalten und die Unsicherheit der Messungen steigern.

Von den zur Messung der Oberflächenspannung in Betracht kommenden statischen und dynamischen Methoden dürfte für die Technik insbesondere die von J. Traube ausgearbeitete Methode der Stalagmometrie<sup>1)</sup> in Frage kommen, welche über die gleichfalls von J. Traube eingeführte Oberflächenaktivität der Stoffe (positive oder negative Anreicherung derselben in der Oberfläche und Herabsetzung bzw. Erhöhung der Oberflächenspannung) Aufschluß zu geben vermag. Das Studium der Oberflächenaktivität dürfte vielleicht berufen sein, den Mechanismus wichtiger technischer Vorgänge in heterogenen Systemen aufzuklären und dieselben so nach jeder Richtung hin beherrschen zu lernen (Schwimmverfahren bei der Erzaufbereitung).

<sup>1)</sup> Tropfenzählmethode, darauf beruhend, daß ein aus einer Capillare (mit ebenem „Mundstück“, zu beziehen von C. Gerhardt, Bonn) abtropfendes bestimmtes Flüssigkeitsquantum nach Zusatz einer oberflächenaktiven Substanz (welche die Oberflächenspannung herabsetzt) in eine größere Anzahl Tropfen zerfällt, als im reinen Zustande. Näheres vgl. die zahlreichen Arbeiten J. Traubes.

## II. Gele.

### a) Methoden zur Ermittlung des Feinbaues der Gele.

Bestimmung der adsorptiven Wirksamkeit.

#### 1. Porosität und Hohlraumvolumen.

Über Methoden zur Strukturermorschung von Gelen findet sich Ausführliches in einem gleichbenannten Kapitel des Verfassers, welches in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil 2 erschienen ist. Auf diese Darlegung möge hier nur verwiesen sein<sup>1)</sup>.

#### 2. Adsorptionsfähigkeit.

Eng mit der großen Ausdehnung der inneren Oberfläche von Gelen, welche in der ultramikroskopischen, bzw. amikroskopischen Struktur derselben ihren Ausdruck findet, hängt die Fähigkeit derselben zusammen, gegenüber Gasen, Dämpfen und gelösten Stoffen als Adsorbentien zu wirken. Über diesen Gegenstand sind eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, welche unter anderem die hohe Adsorptionsfähigkeit von Kieselsäure-Gelen (Patrick, Inaug.-Diss. Göttingen 1914; Anderson, Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 191; 1914 und Bachmann, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 100, 1; 1917) zeigen, die in dieser Beziehung der aktiven Kohle gleichen.

Die Prüfung der Wirksamkeit eines Adsorbens gegenüber Gasen und Dämpfen ist von Berl und Andreß (Zeitschr. f. angew. Chemie 34, 278, 369, 377; 1921), sowie von Berl und Schwebel (ebenda 35, 71; 1922) angegeben worden (vgl. S. 71).

Ähnlich wie die Prüfung der Adsorptionsfähigkeit aktiver Kohle gestaltet sich die Untersuchung der Wirksamkeit anderer Adsorbentien.

Die Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit eines Adsorbens gegenüber gelösten Stoffen läßt sich in einfacher Weise durchführen. Man hat nur eine bestimmte, stets gleiche Menge der adsorbierenden Substanz mit verschiedenen Konzentrationen einer Lösung zu schütteln und nach dieser Operation die in der Lösung verbliebene Konzentration an gelöster Substanz festzustellen. Dieser Weg ist zweifellos der einfachste. Aus dem in der Lösung verbliebenen Adsorbendum läßt sich ohne weiteres die pro Gramm Adsorbens aufgenommene Menge berechnen.

Nicht immer ist die Tatsache, daß von einem festen Stoff Lösungsbestandteile aufgenommen werden, beweisend für das Vorliegen einer Adsorptionswirkung; vielmehr besteht auch die Möglichkeit, daß der feste Stoff mit der gelösten Substanz chemisch reagiert hat, in welchem Falle derselbe bei gleicher Anwendungsmenge stets die gleiche absolute Menge des gelösten Stoffes, ohne Rücksicht darauf, ob die Lösung konzentriert oder verdünnt ist, aus derselben entfernt.

---

<sup>1)</sup> Bachmann, Methoden zur Erforschung der feineren Struktur von Gelen und Gallerten, I. c.

Andererseits kann auch der gelöste Stoff in Form einer festen Lösung von dem festen Stoff aufgenommen werden; in diesem Falle bleibt das Verhältnis der aufgenommenen zu der in Lösung befindlichen Menge für alle Konzentrationen konstant („Henry'sche Verteilung“). Ein Adsorptionsvorgang ist nur dann anzunehmen, wenn der feste Stoff (das Adsorbens) aus verdünnten Lösungen unverhältnismäßig viel mehr gelösten Stoffes aufnimmt als aus konzentrierten. Das Aufnahmevermögen des festen Stoffes bei einem Adsorptionsvorgang nimmt mit wachsender Konzentration des gelösten Stoffes bedeutend ab.

Die Methode des Schüttelns von Adsorbens mit Lösungen birgt Nachteile, da hierdurch häufig eine Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche herbeigeführt wird. Ein von Wislicenus und Muth für viele praktische Zwecke angegebener Apparat zur Adsorptionsanalyse soll diesen Nachteil beheben. Bei demselben wird die Lösung in stets gleichbleibender Konzentration sehr langsam durch das Adsorbens gefiltert und nach Beendigung des Versuchs auf ihren restlichen Gehalt an gelöster Substanz geprüft (Wislicenus und Muth, Apparat zur Adsorptionsanalyse, *Collegium* 1907, Nr. 255/56).

Auf die bereits in dem Kapitel „Capillar-Analyse“ (S. 1300) behandelte Möglichkeit, mit Hilfe eines Adsorbens von bestimmter elektrischer Ladung die elektrische Ladung von Kolloidteilchen zu bestimmen, sei hier zurückverwiesen (vgl. Fig. 28).

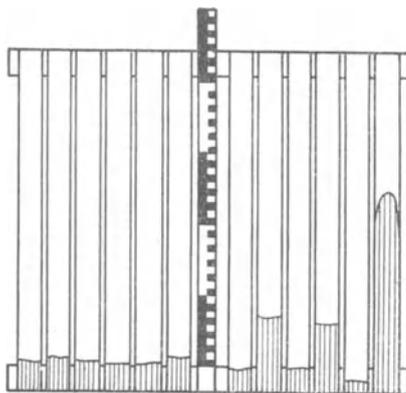


Fig. 28. Links: Steighöhe positiver Kolloide; rechts: Steighöhe negativer Kolloide (N. Sahlbom).  
Links: sofortige Ausfällung hart an der Eintauchgrenze des Filterpapierstreifens (positives Kolloid); rechts: Aufsteigen der Kolloidlösung im Streifen (negatives Kolloid).

### 3. Ultramikroskopie der Gele, die Gespinnstfasern als Gele

(vgl. Bd. IV, Abschnitt „Untersuchung der Gespinnstfasern“).

In neuerer Zeit konnte die Ultramikroskopie auch zum Studium der Gele mit Erfolg herangezogen werden. Eine technische Anwendung hat diese Methode z. B. bei der ultramikroskopischen Prüfung der Gespinnstfasern erfahren, zu der wohl in erster Linie die Dunkelfelduntersuchungen N. Gaidukovs (Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie in der Biologie und Medizin; Jena 1910) beigetragen haben. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Ultramikroskopie mit berufen sein wird, z. B. den Mechanismus der Färbvorgänge bei den Textilfasern aufzuklären und so auch in technischer Hinsicht Richtung zu geben.

## b) Quellung.

### 1. Quellungsgrad und Adsorptionsfähigkeit.

Von besonderer Bedeutung in technischer Hinsicht ist der Quellungsgrad einer gequollenen Substanz. Man definiert ihn nach I. R. Katz (Kolloidchem. Beih. 9, 47; 1918) am einfachsten durch den Flüssigkeitsgehalt in Grammen pro 1 g trockener quellbarer Substanz.

In Abhängigkeit zum Quellungsgrad stehen eine ganze Reihe von physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Wasserdampfspannung, die Quellungswärme, die Volumkontraktion, die spezifische Wärme. Zwischen Quellungswärme und Volumkontraktion bestehen dann noch besondere Beziehungen, die gleichfalls unter anderem aus den Arbeiten von Katz hervorgehen. Die Bestimmung des Quellungsgrades ist nach der gegebenen Definition eine ungemein einfache.

In technischer Beziehung kommt dem Quellungsgrad eine sehr große Bedeutung zu, z. B. auf dem Gebiet der Färbevorgänge, wie durch die Arbeiten Knoevenagels in lichtvoller Weise gezeigt wurde, des Kautschuks (F. Kirchhof, Über die Quellung von vulkanisiertem Kautschuk, Kolloidchem. Beih. 6, 1; 1914) usw. Je größer der Quellungsgrad einer Substanz, um so stärker ist z. B. ihr Aufnahmevermögen für gewisse Farbstoffe, um so größer also die Adsorptionsfähigkeit des gequollenen Körpers. Diese Tatsache steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den Strukturänderungen, welche bei der Quellung vor sich gehen und in einer Entfernung der Micellen des gequollenen Körpers voneinander, einer Vergrößerung also der Interstitienräume, begründet sind.

### 2. Quellungsvolumen.

Das Volumen einer gequollenen Substanz ist stets kleiner, als das Volumen des trockenen quellbaren Stoffes vermehrt um das Volumen der aufgenommenen Flüssigkeit, mit anderen Worten: bei der Quellung tritt stets eine Volumkontraktion ein. Diese Volumkontraktion ist definiert als die Volumabnahme in Kubikzentimetern, welche auftritt, wenn 1 g eines trockenen quellbaren Körpers  $i$  g Wasser aufnimmt (I. R. Katz, l. c.).

Die Bestimmung der Volumkontraktion kann in einfacher Weise pyknometrisch ausgeführt werden, wie Katz (l. c.) angegeben hat. Nähere Angaben finden sich daselbst.

### 3. Quellungsdruck.

Zur Bestimmung des Quellungsdruckes kann ein von I. Reinke angegebener Apparat dienen oder eine Versuchsanordnung, wie sie Freundlich und Posnjak (Über den Quellungsdruck, Kolloidchem. Beih. 3, 417ff.) zur Bestimmung des Quellungsdruckes von Kautschuk und Gelatine verwendet haben, die im Prinzip die Reinkesche Methode befolgt. Beiläufig konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß Kautschuk in organischen Flüssigkeiten und Gelatine in Wasser sich bezüglich ihrer Quellung ganz gleich verhalten.

**Reinkes Apparat.** Der von Reinke zur Bestimmung des Quellungsdruckes angegebene Apparat (Fig. 29) besteht aus einem Metallzylinder *M*, dessen Bohrung *F* die quellende Substanz aufnimmt. Auf ihr ruht ein Stempel *A*, welcher mit feinen Kanälen durchsetzt ist, durch die zwar die Quellungsflüssigkeit, nicht aber die quellende Substanz hindurchzutreten vermag. Mit zunehmender Quellung hebt der quellende Körper den mit verschiedenen Gewichten belasteten Kolben, wobei man die Hubhöhe an einer Zeigervorrichtung ablesen kann. Bei gegebener Belastung stellt sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand ein, der sowohl von niederen wie von höheren Drucken aus umkehrbar erreicht werden kann. Zwischen dem Druck *P* und dem Gehalt *c* an quellbarem Stoff, ausgedrückt in Grammen auf 1000 ccm des gequollenen Systems, besteht die Beziehung  $P = P_1 c^k$ , in der  $P_1$  und  $k$  Konstanten sind. Der Wert von  $k$  ist stets ungefähr gleich 3, während  $P_1$  von Gel zu Gel und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit stark variiert.

### c) Gel-Sol-Umwandlung.

**Peptisation.** Den Vorgang, welcher zur Umwandlung eines Koagulums, also eines Gels, in ein Sol führt, nennt man „Peptisation“.

Zweckmäßig führt man die Peptisation von Gelen mit Reagenzien durch, die eine Umsetzung mit den Oberflächenmolekülen der Gelteilchen herbeiführen. So kann man Zinnsäuregel mit Alkali oder Ammoniak peptisieren, wobei die Oberflächenmoleküle Stannat bilden, welches elektrolytisch dissoziiert. Bei diesem Vorgang bleibt ein Ion, im vorliegenden Falle das Stannat-Ion, bei dem unveränderten Zinnsäureteilchen und erteilt ihm eine negative elektrische Ladung, welche dieses Teilchen von anderen gleichgeladenen Teilchen abstößt. Ist die Ladung sämtlicher Gelteilchen genügend groß (kritisches Potential), so löst sich das Gel scheinbar in der Flüssigkeit auf und bildet wiederum ein Sol.

Diesen Vorgang der Dispersion kann man ultramikroskopisch verfolgen. Bringt man zu einem Gel, z. B. zu einem Eisenhydroxydgel, eine geringe, zu seiner „chemischen Auflösung“ keineswegs ausreichende Menge Salzsäure und beobachtet ultramikroskopisch, so bemerkt man ein Zerfallen des Gels in zahlreiche frei bewegliche Ultramikronen, die in Brownscher Bewegung das Gesichtsfeld füllen. Man kann diese Methode benutzen, um den Gelcharakter einer Substanz festzustellen, also den Nachweis zu erbringen, daß die Teilchen ihre Individualität in dem lockeren Gel bewahrt haben. Man unterscheidet auf diese Weise gut, weniger gut oder schlecht peptisierbare Gele, Eigenschaften, die Rückschlüsse auf Herstellungsweise und Alter derselben gestatten.

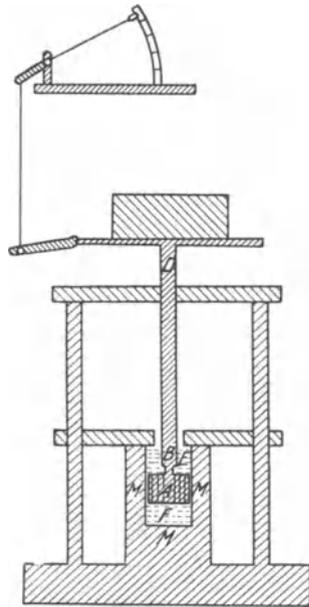


Fig. 29. J. Reinkes Apparat zur Bestimmung des Quellungsdrucks.

## Namenverzeichnis.

- |  |  |  |
|--|--|--|
| Abady 112.   | 1089, 1090, 1132, 1147,<br>1148, 1151.                               | Basset 254.  |
| Abderhalden 700, 721,<br>1283, 1312.   | Auld 1024.   | Baudouin 607.  |
| Abel 348, 349, 363, 380,<br>996.   | Ausschuß für Einheiten u.<br>Formelgrößen 326.                       | Bauer 77, 235, 843, 921,<br>1269.                                    |
| Abelin 997.  | Autenrieth 1067.   | Baumann 439.   |
| Abraham 291, 418, 528.   | Auwers 264.  | Bayer 175, 279, 973.   |
| Acheson 519.   | Avenarius 286.   | Bazlen 888, 889.   |
| Adrian 1099.   | Axelrod 1202.  | Becchi 257, 616.   |
| Ahrens 1054.   |  | Bechhold 1287, 1288, 1289,<br>1290, 1291, 1293, 1295,<br>1296, 1300. |
| Aisinman 388.  |  | Bechstein 126, 127.  |
| Aktien-Gesellschaft f. Mi-<br>neralölindustrie vorm.<br>David Fanto & Co. 408. | Babbington 822, 830.   | Beck 157, 201.   |
| Albrecht 102, 352, 360,<br>389.  | Bach 265, 556.   | Becker 194, 199.   |
| Alexander 1222.  | Bachmann 1270, 1281,<br>1282, 1286, 1290, 1292,<br>1294, 1305, 1312. | Beckurts 269, 701, 712, 723,<br>771, 1144, 1145, 1166.               |
| Allemann 1157.   | Bachstetz 1018.  | Behal 1090.  |
| Allen 239, 258, 348, 351,<br>373, 385, 501, 508, 528,<br>712.                  | Bacon 1118.  | Behrend 87.  |
| Allihn 895, 896.   | Bader 270.   | Behrens 221, 256.  |
| Allner 186.  | Baderle 648.   | Beilstein 375, 854.  |
| Almèn 263.   | Badische Anilin- u. Soda-<br>fabrik 888.                             | Bein 469.  |
| Alt 1084.  | Badische Prüfungs- und<br>Versuchsanstalt Karls-<br>ruhe 456.        | Le Bel 343, 371.   |
| Altmann 477, 1203.   | Baer 389.  | van Bemmelen 1291.   |
| Amagat 550.  | Bänninger 674.   | Benedikt 568, 569, 684.  |
| Ambronn 1307.  | Bärenfänger 98.  | Bengs 832.   |
| American Committee on<br>Coal Analysis 13.                                     | Baessler 175, 280.   | Bense u. Eicke 1156.   |
| Andersen 93.   | Baker 896.   | Bensmann 522.  |
| Anderson 99, 148, 152,<br>960, 1312.   | van Balkom 118.  | Benzolverband Bochum<br>223.   |
| Andersson 1297.  | Ball 251.  | Bergbauamt der Vereinig-<br>ten Staaten 400.                         |
| Andès 838.   | Bamberger 701, 1154.   | Berger 329.  |
| Andress 71, 78, 1312.  | Ban 1168.  | Berkefeld 1285.  |
| Angerstein 253.  | Bang 896.  | Berl 71, 78, 179, 1312.  |
| Anneler 972.   | Bannow 227, 229.   | Berlinerblau 528.  |
| Apparatebaugesellschaft<br>„Union“ in Karlsruhe<br>119.                        | Banzil 1145.   | Bernthsen 883, 886, 889,<br>1091.                                    |
| Archbutt 904.  | Barber Asphalt Paving<br>Co. 420.                                    | Bernus 221.  |
| Armstrong 373.   | Bardin 870.  | Bertarelli 1291.   |
| Arnold 264, 572, 621, 1156,<br>1158, 1162.                                     | Barker 271.  | Bertelsmann 98, 131, 139,<br>151, 184, 191.                          |
| Arragon 392.   | Barret 927.  | Bertheim 992, 998.   |
| Astruc 989.  | Barschall 1132.  | Berthelot 4, 30, 284, 367.   |
| Auerbach 253, 1054, 1088,  | Barta 662.   | Berthold 69, 77, 155.  |
|  | Barth 153, 1010.   | Bertram 886, 887, 888.   |
|  | Base 1123.   | Bertrand 902.  |
|  | Baskerville 1085, 1086,<br>1102.                                     | Besson 622, 671, 676, 698,<br>1194.                                  |

- Beyer 856, 861, 864, 866.  
 Biechy 999.  
 Biehringer 233.  
 Bierry 1021.  
 Binz 886, 887, 888.  
 Birkner 1229.  
 Black 999.  
 Le Blanc 909, 910.  
 Blank 831, 1134, 1149,  
 1150, 1154, 1155.  
 Bloch 132, 134, 887.  
 Bobertag 1310.  
 Bodnar 1011.  
 Boedecker 867.  
 Böhm 134, 135, 137, 410,  
 411.  
 Böhme 241.  
 Boehringer u. Söhne 1056.  
 Bömer 598, 623.  
 Börnstein 190, 231, 365.  
 Böttcher 355, 528.  
 Bohrisch 999, 1159.  
 Boleg 523.  
 Bollenbach 887.  
 Bonnema 1097.  
 Bonnet 1153.  
 Bornträger 1173.  
 Bosch 367.  
 Bosshard 34, 93, 586, 674,  
 885, 886, 887.  
 Bottler 242.  
 Bougault 985, 991, 995.  
 Bourcart 869.  
 Boyen 441.  
 Boyer 1145.  
 Brauen 400, 501.  
 Braun 539, 582.  
 Brauns 1033.  
 Breindl 651.  
 Breth 402.  
 Breuil 1259.  
 Brinell 1264, 1265.  
 Brochet 1153.  
 Brodhuhn 125, 126, 132,  
 133, 388, 1303.  
 Brookmann 285, 291.  
 Brooks 1180.  
 Brown 203, 1278.  
 Browne 565, 1095.  
 v. Bruchhausen 370, 1051,  
 1117.  
 Brüche 701, 712.  
 Brücke 1018.  
 Bruhn 248, 287.  
 Brunck 39, 79.  
 Bruni 1207.  
 Bube 406, 409, 413, 446.  
 Buchanan 296, 1153.  
 Bucherer 264, 888.  
 Buchholz 838.  
 Buchner 873.  
 Budde 504, 1100, 1101,  
 1202.  
 Bueb 151, 153, 187, 285.  
 Buisine 602.  
 Bull 584.  
 Bunsen 25, 26, 39, 45, 110,  
 125, 388.  
 Bunte 4, 5, 11, 12, 18, 24,  
 40, 46, 87, 118, 138, 363.  
 Burchartz 648.  
 Bureau of Standards in  
 Washington 390.  
 Burell 65.  
 Burgess 785.  
 Burmeister 911, 1095,  
 1096, 1097.  
 Burr 1096, 1097.  
 Burschel 148.  
 Burstyn 561.  
 Burton 373.  
 Buttenberg 996, 1117.  
 Caesar u. Loretz 714, 723.  
 Calderaro 990.  
 Cambier 1153.  
 Camerman 480.  
 Camilla 867.  
 Candussio 1078.  
 Cantor 684.  
 Carius 375, 385, 1222.  
 Carles 1172, 1176.  
 Carletti 1052.  
 Carnelley 221.  
 Carpenter 129, 168.  
 Carr 915.  
 Carthy 29.  
 Caryl 1014.  
 Castro 43, 47.  
 de Castro 58.  
 Causse 890.  
 Cediwoda 270.  
 Cesaro 557.  
 de Chalmot 833.  
 Chamberland 1285.  
 Chapin 263, 264.  
 Chapman 1091, 1145.  
 Charitschkoff 387, 526.  
 Le Chatelier 9.  
 Chemische Fabrik Gries-  
 heim-Elektron 835.  
 Chemische Fabrik Helfen-  
 berg 370.  
 Chemische Fabrik Heyden  
 861.  
 Chemische Fabrik West-  
 end 1168.  
 Chrzaszcz 1010.  
 Church 195, 203, 293, 294,  
 295.  
 Chwala 902, 903.  
 Ciamician 820.  
 Clark 252, 1010.  
 Claudon 229.  
 Clauser 1162.  
 Clausmann 32.  
 Clayton 105.  
 Clemen 644.  
 Clesson 1033.  
 Cobenzl 1116.  
 Coburr 650.  
 Cochius 553.  
 Cocking 784.  
 Coehn 1295, 1296.  
 Cohn 253, 258, 831, 1128,  
 1130, 1147.  
 Coleman 503.  
 Collatz & Co. 1224.  
 Collie 937.  
 Collins 1124, 1153.  
 Colman 100, 101, 143, 148,  
 232.  
 Comte 586.  
 Conradson 495.  
 Consortium für elektro-  
 chemische Industrie  
 Nürnberg 835.  
 Constam 184, 185, 188,  
 189, 200, 221, 289, 293.  
 Cooke 164.  
 Coquillion 41.  
 Cousin 998.  
 Cowley 1086.  
 Cox 829.  
 Crafts 231.  
 Crato 723.  
 Creuse 1187.  
 Crismer 557, 558.  
 Croner 1149, 1152, 1154,  
 1155.  
 Crown 389.  
 Curtius 878.  
 Curtmann 1091.  
 Czako 59.  
 Czapski 1132.  
 Dabrowsky 1279.  
 Daeschner 436.  
 Dalén 1257.  
 Dalican 317, 544, 545.  
 v. Dallwitz 446, 467, 469,  
 470, 471, 472, 473, 528.  
 Damiens 65.  
 Daniel 580.  
 Davidsohn 489, 526, 535,  
 585, 635, 674, 675.  
 Davies 296.  
 Davis 253.  
 Dawson 276.  
 Dean 203.

- Degener 851, 860.  
 Dehn 990.  
 Deiter 1160, 1163, 1164.  
 Delaloe 1259.  
 Delphin 1157.  
 Demski 682.  
 Demuth 1266.  
 Denayronze 222.  
 Denigès 235, 236, 824,  
 831, 869, 882, 891, 940,  
 1000, 1080, 1093, 1103,  
 1130, 1189.  
 Dennis 29.  
 Dennstedt 386.  
 Derlin 897.  
 Detmer 1011.  
 Deutsch 528.  
 Deutsche Petroleum A.-G.  
 Berlin 448.  
 Diels 553.  
 Dieterich 240, 241, 361,  
 362, 369, 699, 700, 701,  
 702, 704, 706, 708, 709,  
 710, 711, 712, 713, 714,  
 722, 723, 727, 728, 729,  
 730, 738, 742, 743, 744,  
 749, 768, 769, 770, 771,  
 772, 773, 774, 775, 776,  
 1101, 1023, 1175.  
 Dietz 1162.  
 Dietze 1083, 1086.  
 Dimmock 1010.  
 Dimroth 236, 618, 1043.  
 Ditmar 1229.  
 Dittmar 839, 841.  
 Ditz 270, 1163.  
 Divers 179.  
 Dobriner 1154.  
 Doby 1148, 1152.  
 Döscher 375.  
 Dolezalek 369.  
 Donath 149, 164, 181, 221,  
 424, 585, 661, 662, 677.  
 Dorn 638.  
 Dorta 589.  
 Dow 291, 419.  
 Downs 203, 221.  
 Dragendorff 1022.  
 Dreckmann 1248.  
 Drehschmidt 12, 17, 24,  
 30, 31, 41, 45, 46, 54,  
 66, 90, 91, 94, 95, 98,  
 99, 100, 136, 139, 140,  
 143, 148, 234.  
 Droop 863, 864, 865, 866.  
 Droop-Richmond 1097.  
 Dubovitz 659.  
 Düsterbehn 1078.  
 Duffing 467, 473.  
 Dulong 4.  
 Dumay 108.  
 Dumont 233.  
 Dunstan 554, 915, 1010,  
 1091.  
 Dyson 164, 165.  
 Eberhard 1105.  
 Ebler 879.  
 Eckert 575.  
 Eckhard 909, 910.  
 Edeleanu 356, 388.  
 Eder 918, 1118, 1214.  
 Edwards 106, 160, 232,  
 876, 1109.  
 Eger 260, 389, 477, 1087.  
 Egloffstein 1010.  
 Ehrlich 992, 998, 1287.  
 Eibner 579, 594, 635.  
 Eickmann 424, 431, 489.  
 Eigel 936.  
 Eisenlohr 21.  
 Eisenstein 565, 610.  
 Ekker 887.  
 Ekroos 740.  
 Elkan Erben 1169.  
 Elliot 144.  
 Ellrodt 1011.  
 Elster 97, 124, 128.  
 Elvove 1152.  
 Emery 985, 972, 1124.  
 Engler 184, 344, 345, 351,  
 352, 354, 355, 358, 360,  
 363, 376, 377, 379, 384,  
 385, 407, 409, 410, 411,  
 412, 455, 461, 528.  
 Enz 1099, 1100, 1101.  
 Ephraim 575.  
 Erban 656, 701, 712.  
 Erdmann 191.  
 Escaich 989.  
 Esch 1238.  
 Eschka 14.  
 Eschweiler 1151.  
 Evans 90, 999, 1010.  
 Evers 1063, 1064.  
 Ewe 939.  
 v. Eyndhoven 102.  
 Eynon 834.  
 Fabre 1172.  
 Fabrik Rodleben 838.  
 Fabris 553, 607.  
 Facchini 589.  
 Fahlberg, List & Co. 861.  
 Fahrion 534, 535, 585,  
 596, 634, 635, 638, 639,  
 646, 652, 655, 675.  
 Fairley 90.  
 Falk 1139.  
 Fanto 582.  
 Faraday 1301.  
 Farbenfabriken vorm. Fr.  
 Bayer & Co. 71, 861,  
 1005, 1038, 1039, 1055,  
 1057, 1058, 1076, 1111.  
 Farbwerke vorm. Meister,  
 Lucius & Brüning 253,  
 861, 986, 987, 988, 990,  
 996, 998, 1005, 1059,  
 1062, 1077, 1078.  
 Farnsteiner 589, 1186.  
 Fausten 832.  
 Fauto 329.  
 Fawsitt 606, 839, 840.  
 Fayolle 821.  
 Feinberg 1149, 1152.  
 Feist 1004, 1033, 1082,  
 1140, 1143, 1310.  
 Felber 522.  
 Feld 99, 100, 105, 106,  
 142, 145, 146, 149, 152,  
 165, 168.  
 Fels 1118.  
 Felsler 592.  
 Fendler 586, 830, 1202.  
 Ferber 909.  
 Fermi 1021.  
 Fernbach 1118.  
 Fernholtz 222.  
 Field 824.  
 Fieldner 11.  
 Filsinger 287.  
 Fincke 1089, 1090, 1109,  
 1123, 1147, 1168.  
 Fink 1143, 1144.  
 Finkenbeiner 831, 1134,  
 1149, 1150, 1154, 1155.  
 Finkener 317, 545.  
 Finsler 651.  
 Fiora 262.  
 Fiori 992.  
 Fischer 160, 184, 187, 190,  
 191, 192, 205, 206, 234,  
 245, 260, 271, 272, 302,  
 303, 315, 316, 429, 528,  
 723, 1140, 1162, 1310.  
 Fischli 34.  
 Fleury 1093.  
 Flohil 834.  
 Flückiger 695.  
 Flury 1310.  
 Fol 1203.  
 Ford 1010.  
 Formanek 370, 528, 976,  
 977, 980, 1023, 1025,  
 1213.  
 Formhals 887.  
 Fortmann 274.  
 Fox 271.  
 François 969.

- Frank 227, 342, 344, 404,  
493, 586, 887, 1196,  
1200, 1203, 1214, 1215,  
1223, 1224, 1225, 1229,  
1243, 1250.  
Franz 838.  
Franzen 32, 1087.  
Frehse 976.  
Freitag 103.  
Frentzel 1248.  
Frerichs 878, 1071, 1072,  
1082, 1084, 1086, 1117.  
Fresenius 86, 178, 1052,  
1110, 1112, 1149, 1150,  
1151, 1152.  
Freudenberg 1140.  
Freund 941.  
Freundlich 522, 1270,  
1295, 1298, 1314.  
Frey 971, 1017.  
Freyer 1052.  
Friedel 231.  
Friedländer 980.  
Friend 901.  
Fritzsche 69.  
Fröhner 828.  
Fromme 714.  
Fryer 551.  
Fuld 1018.  
Funck 1006, 1019.  
Fuss 363.  
Gadais 1175, 1186.  
Gadamer 743, 744, 769,  
803, 1044, 1045.  
Gabel 996, 999.  
Gaidukov 1313.  
Gair 101.  
v. Galecki 1296, 1297.  
Gane 1034, 1038.  
Gans 435.  
Gardner 1141.  
Garnier 1004.  
Garsed 937.  
Gary 418, 421.  
Gasch 99, 149.  
Gasinstitut in Karlsruhe  
121, 157.  
Gastaldi 575.  
Gautier 32.  
Gawalowski 240, 253,  
1166.  
Gehe & Co. 701, 712, 723.  
Geipert 11.  
Geitel 658.  
Gentele 979.  
Gérard 969.  
Gerber 833.  
Gerhardt 131, 157, 1082,  
1311.  
Gerlach 179, 691.  
Germain 279, 965.  
Gildemeister 778, 791.  
Gill 528.  
Gintl 334.  
Giroud 129.  
Glaser 32, 158, 203, 214,  
252.  
Glassmann 897.  
Gnehm 979, 1154.  
Göckel 14, 29, 59, 60, 82,  
331, 336, 541.  
Goldberg 233.  
Goldenberg, Gérmont &  
Co. 1173, 1174.  
Goldmann 1136.  
Goldschmidt 567, 596,  
672.  
Goodyear 1199.  
Goppelroeder 1279, 1301.  
Gordin 921.  
Goulden 189.  
Gräfe 14, 16, 21, 23, 64,  
119, 234, 241, 250, 265,  
287, 291, 293, 296, 297,  
299, 300, 304, 308, 310,  
312, 314, 317, 322, 324,  
334, 337, 339, 340, 356,  
376, 385, 386, 391, 392,  
393, 395, 431, 432, 435,  
502, 503, 528.  
Graham 1271, 1281.  
Grandeau 181.  
Grau 1126.  
Green 1007.  
Gregor 701, 1100, 1101.  
Gregory 1180.  
Greiner 46.  
Greiner-Friedrichs 95.  
Grete 843.  
Greve 1087.  
Grimaldi 375.  
Grimbert 1008.  
Grimm 836.  
Grob 885, 886, 887.  
Grodzki 841.  
Groschuff 340.  
Grosjean 1173.  
Gross 1018, 1019, 1021.  
Grossfeld 866, 1093.  
Grossmann 528, 904, 1153.  
Grotlich 241.  
Gruber 261.  
Grün 329, 529, 532, 569,  
590, 617, 627, 691.  
Grünhut 1052, 1093, 1110,  
1112, 1149, 1150, 1151,  
1152.  
Grütznern 1018, 1021.  
Grunmach 469.  
Grutterink 935, 1079.  
Guareschi 914.  
Günther 833, 1082.  
Guerin 1083, 1084.  
Gumbel 445.  
Gunning 821.  
Gurwitsch 480, 528.  
Gusserow 588.  
Gutbier 1310.  
Guthrie 1091.  
Gwiggner 106.  
Haber 40, 68, 111, 1269.  
Haberland 872, 1113.  
Hägglund 869.  
Hämmelmann 833, 1115.  
de Haen 149, 895, 1292,  
1294.  
Hager 599, 854, 964, 1095,  
1101.  
Haldenwanger 1174.  
Hall 469.  
Haller 575.  
Halpern 584.  
Halphen 593, 616.  
Hamburger 1277.  
Hammarsten 1095.  
Hammerschlag 1018.  
Hamor 495, 528, 1085,  
1086, 1102.  
Hancock 1199.  
Hand 151, 152.  
Handovsky 1303, 1310.  
Hanner 830.  
Hanus 741.  
Hanzlik 1124, 1153.  
Harbeck 30, 73.  
Harcout 90.  
Harding 90.  
Hardwig 30, 77, 87.  
Harison 1144.  
Harries 357.  
Hartmann 34, 469.  
Hartwich 723, 1130.  
Harvey 175, 280.  
Hatschek 1291.  
Haubensack 740.  
Haubold 1277.  
Hauff 852.  
Haun 1140.  
Hauser 67.  
Haywood 1150.  
Hazura 579, 592.  
Heckel 190.  
Heczko 1176.  
Heermann 674, 1109.  
Hefner v. Alteneck 123.  
Hehner 579, 582, 587, 591,  
606.  
von der Heide 1093.

- Heiduschka 592, 843, 937,  
 999, 1067.  
 Heikel 825.  
 Heine 1277.  
 Heintz 553.  
 Heinzerling 1253.  
 Heise 405.  
 Heizmann 480.  
 Hell 602.  
 Hellige 379, 533.  
 Hellriegel 1161.  
 Helps 129.  
 Hempel 14, 21, 22, 28, 29,  
 32, 33, 34, 40, 42, 46,  
 90, 161, 165, 166, 167,  
 168, 229, 234, 312, 337,  
 343, 367, 395, 1294.  
 Henle 823, 829, 839.  
 Henneberg 1192.  
 Henninger 343, 371.  
 Heinrich 32.  
 Henriques 532, 563, 575,  
 1196, 1200, 1217, 1219,  
 1227, 1230, 1232, 1236,  
 1238, 1239.  
 Henry 1021, 1313.  
 Heptel 1155.  
 Heraeus 492.  
 Herbig 651, 652.  
 Herbst 1229, 1246.  
 Herde 258.  
 Herlant 558.  
 Hermann 1248.  
 Hernald 1139.  
 Herold 1116.  
 Herr 355.  
 Herrmann 204, 1152.  
 Herting 1086.  
 Herz 223, 820, 1081.  
 Herzfeld 67, 373, 374,  
 805.  
 Herzog 264, 680, 863, 914,  
 1050, 1060, 1082, 1159,  
 1163.  
 Hess 358, 866, 868.  
 Hesse 926.  
 Heuser 1090, 1109.  
 Heusler 258, 358, 386.  
 Heussler 360.  
 Heyde 418.  
 Heyer 1283.  
 Heyl 1014, 1134, 1135.  
 Heyn 1268.  
 Hibbert 899, 910.  
 Hielbig 740, 926.  
 Hilger 1091.  
 Hill 863, 864, 865, 866,  
 1104.  
 Hiller 18.  
 Hilliger 448.  
 Hinrichsen 504, 877, 1141,  
 1217, 1222, 1225, 1228,  
 1253, 1258, 1259.  
 Hirschsohn 426, 701.  
 Hodgson 1141.  
 Hodurek 196, 197, 198,  
 286, 292.  
 Höfer 412, 528.  
 Hönig 436, 438, 489, 498,  
 516, 517, 525, 584, 1210,  
 1211, 1236.  
 Höpfner 1095, 1096, 1097.  
 Hoepner 822, 829.  
 Hoffmann 190, 791.  
 Hofmann 34, 88, 233, 843,  
 879, 1166.  
 Hofmeister 288, 475.  
 Hofsäss 66, 112, 118, 204,  
 366, 398.  
 Hohensee 58.  
 Holde 22, 23, 24, 240, 286,  
 288, 297, 298, 308, 314,  
 317, 326, 335, 342, 343,  
 344, 345, 350, 351, 352,  
 354, 355, 356, 364, 367,  
 368, 369, 371, 374, 376,  
 388, 395, 400, 407, 409,  
 410, 428, 433, 442, 443,  
 445, 450, 455, 461, 462,  
 465, 466, 468, 473, 477,  
 487, 489, 492, 500, 501,  
 507, 509, 511, 519, 521,  
 522, 528, 540, 549, 553,  
 559, 584.  
 Holdermann 1049.  
 Holland 233.  
 Holliger 16.  
 Holmes 841.  
 Hooper 196.  
 Hopkins 650.  
 Hoppe-Seyler 1095.  
 Horst 93.  
 Houghton 175, 280.  
 Hubbard 417, 419.  
 v. Huber 408, 593, 634.  
 Hudler 10.  
 v. Hübl 575, 696.  
 Hufner 878.  
 Hueter 837, 838.  
 Hüttner 93.  
 Hugel 626.  
 Huggenberg 671, 674.  
 Hulton 896.  
 Hundeshagen 1168.  
 Hurl 999.  
 Hutchinson 290.  
 Ihliney 616.  
 Ilosvay 78, 88.  
 Immenkötter 118.  
 Ingersoll 1258  
 Ingle 648.  
 Institut für Kohlenfor-  
 schung 102.  
 Institut für Kohlenverga-  
 sung 158, 197, 292.  
 Internationale Kommis-  
 sion z. Vereinheitlich.  
 der Untersuchung von  
 Petroleumprodukten  
 528.  
 Internationales Komitee  
 z. Festsetzung einheitl.  
 Methoden z. Glycerin-  
 bestimmung 582.  
 Irwin 233.  
 van Itallie 1000, 1066,  
 1068.  
 van Iterson 1199.  
 Jacobs 348.  
 Jacobsen 230, 231 232.  
 Jacobson 1215.  
 Jacoby 1018.  
 Jaeger 42, 56, 64.  
 Jaffe 627, 634, 681.  
 Jakob 1093.  
 James 134.  
 Jander 1293.  
 Janko 590.  
 Japp 255.  
 Jayne 194.  
 Jean 550.  
 Jehn 723.  
 Jellinek 886, 888.  
 Jenkins 90.  
 Jentsch 1305.  
 Jeyes Sanitary Com-  
 pounds Comp. Ltd.  
 1165.  
 Joachimoglu 836, 912.  
 Joachimowitz 942.  
 Jochmann 1021.  
 Johannsen 64.  
 Johnson 87, 1011.  
 Jolles 834.  
 Jona 1153.  
 Jonas 190.  
 Jones 223, 232, 875.  
 Jonsescu 1093.  
 de Jong 911.  
 Jordis 1283.  
 Jorissen 101, 867, 966.  
 Joseph 1090.  
 Joule 337.  
 Jules 1173.  
 Junglaussen 1117.  
 Jungkuntz 672, 677, 698.  
 Junkers 113.  
 Juon 425.

- Kahlbaum 371.  
 Kahn 1121.  
 Kalle & Co. 34.  
 Kamerlingh Onnes 1303.  
 Kammerer 479, 480.  
 Kantorowicz 492, 838.  
 Karawajew 338.  
 Karpinski 232.  
 Karplus 519, 521.  
 Kaßner 902, 1085.  
 Kast 87.  
 Katz 1314.  
 Kaufler 1154.  
 Kausch 1196.  
 Kebler 824.  
 Keesom 1303.  
 Keil 264.  
 Keller 729, 733, 734, 740,  
 745, 746, 748, 1161.  
 Kellner 583.  
 Kempf 910.  
 Kendall 1010.  
 Keppler 98.  
 Kerner 926.  
 Kessler 448, 508, 509, 513,  
 518, 528.  
 Keyl 644.  
 Kiliani 1029, 1030.  
 Kindscher 504.  
 Kings 90.  
 Kippenberger 986.  
 Kircher 998, 1000.  
 Kirchhof 1314.  
 Kissling 317, 363, 385,  
 391, 412, 491, 492, 528.  
 Kitasato 1285.  
 Kitt 701, 711.  
 Kjeldahl 256.  
 Klapproth 1170, 1185,  
 1190, 1194.  
 Klason 425.  
 Kleber 795, 813.  
 Kleemann 231, 1011.  
 Klein 1108, 1172.  
 Kleinmichel 680, 1159,  
 1163.  
 Klever 190, 523.  
 Klieneberger 1020.  
 Klinger 294.  
 Klönnes 158.  
 Klostermann 862.  
 Knapp 580.  
 Knecht 899, 910.  
 Knight 822.  
 Knoch 820.  
 Knoevenagel 1314.  
 Knoll & Co. 986, 1004,  
 1036.  
 Knop 370, 878.  
 Knorre 43, 64.  
 Knublauch 96, 99, 102,  
 138, 142, 144, 145, 146,  
 148, 149, 152, 158, 163,  
 170, 251.  
 Kobert 912.  
 Kochs 1165.  
 Köhler 160, 177, 179, 184,  
 185, 187, 188, 190, 191,  
 194, 195, 196, 207, 215,  
 220, 221, 225, 231, 255,  
 271, 289, 291, 293, 295,  
 299, 528.  
 König 10, 618, 620, 831,  
 841, 887, 1302, 1303.  
 Köpke 1118.  
 Köttnitz 327.  
 Köttstorfer 561.  
 Kohen 343.  
 Kohlenberger 1018.  
 Kohlrausch 108, 337,  
 365.  
 Kohlschütter 1270.  
 Kollo 1076, 1127.  
 Kolthoff 1053, 1145.  
 Komarowsky 828, 832.  
 v. Konek 1222.  
 Koppers 18.  
 Koppeschaar 246, 266,  
 268, 269, 270, 860, 926,  
 1052, 1144.  
 Korber 370.  
 Korbuly 74.  
 Kosian 999.  
 Koske 1162.  
 Kozlowski 1020.  
 Krämer 157, 185, 196,  
 198, 202, 207, 208, 209,  
 210, 212, 213, 220, 221,  
 222, 225, 227, 228, 229,  
 238, 239, 242, 243, 244,  
 255, 256, 258, 267, 268,  
 284, 291, 292, 294, 295,  
 314, 323, 355, 399, 528,  
 823, 841.  
 Krauch 887.  
 Krauss 1117.  
 Krebnitz 686.  
 Kreidl 863.  
 Kreis 229, 572, 828.  
 Krell 841.  
 Kremel 701, 704, 712,  
 1019.  
 Krey 23, 503.  
 Krieger 78.  
 Krist 405.  
 Kroeber 1060, 1061.  
 Kröker 367.  
 Kroll 1143, 1144.  
 Kropat 1044, 1139.  
 Kropf 31, 39, 164.  
 Krüß 124, 127, 130, 132,  
 1303.  
 Krug 112, 820.  
 Kuckuk 90.  
 Kuchler 369.  
 Kühl 1118.  
 Kühne 1282.  
 Kühnlenz 150.  
 Kürschner 999.  
 Küspert 879.  
 Küster 251, 883.  
 Kuhl 1130.  
 Kuhlmann 351.  
 Kuhn 822, 833, 834,  
 839.  
 Kuntze 803.  
 Kunze 972.  
 Kunz-Krause 98, 773.  
 Kwisda 1131.  
 Lach 441, 528.  
 Ladenburg 781.  
 Lainer 239.  
 Lamansky 461.  
 Lampert 1177.  
 Lancet-Commission 1166.  
 Landesanstalt für Wasser-  
 hygiene 162.  
 Landolt 268, 365, 485,  
 779, 895.  
 Landsberg 22, 23.  
 Lane 588, 834.  
 Langbein 4, 310.  
 Lange 1117.  
 Langkopf 1054.  
 Lasker 904.  
 Lassaigne 665.  
 Laubenheimer 440.  
 Lauffmann 1109.  
 Laurent 485.  
 Lazar 393.  
 Leather 22, 394.  
 Lebbin 1153.  
 Lebeau 65.  
 Leffmann 1117.  
 Legal 820.  
 Legler 581, 1151, 1152.  
 Lehmann 219, 836, 894,  
 895, 896, 999, 1035,  
 1038, 1045, 1048, 1060,  
 1279.  
 Lehr- u. Versuchsanstalt  
 in Karlsruhe 17, 18,  
 112, 140.  
 Leimdörfer 681, 682.  
 Leitz 1245, 1305.  
 Lemme 1148.  
 Lemoine 221.  
 Lenard 469.  
 Lenders 228, 229.

- Lenz 691, 693, 694, 740, 1165.  
 Leonhard 914.  
 Lepenau 503.  
 Leroux 260, 276.  
 Letheby 90.  
 Levinstein 231.  
 Levisohn 1018.  
 Lewin 1135.  
 Lewkowitsch 568, 571, 593, 609, 619, 643, 690,  
 Ley 1176.  
 Leybold 97, 149.  
 Leys 602.  
 Lichtmeß-Kommission 130.  
 Lieben 821, 823, 1084, 1089, 1108.  
 Liebenthal 128, 131.  
 Liebermann 232, 233, 235, 262, 428, 500, 599, 603, 1128, 1162.  
 Liebmann 882.  
 Liesegang 1116.  
 Lillie 1286.  
 Lillig 838.  
 Lincoln 822.  
 Linder 161, 165, 166, 167, 168.  
 Lindo 863.  
 Linke 1117.  
 Linn 553.  
 Lintner 1009.  
 Lippert 635.  
 Lippmann 259.  
 Lobry de Bruyn 1247.  
 Lockmann 1149, 1152, 1154, 1155.  
 Löb 902.  
 Loebell 297, 417, 429, 487.  
 Löhlein 1021.  
 Lösekann 1151.  
 Löwe 1269, 1307, 1308.  
 Löwenthal 1141.  
 Lohmann 431.  
 Lorentz 788.  
 Lottermoser 1294, 1310.  
 Lovibond 533.  
 Lowe 215, 265.  
 Lowin 938.  
 Lubberger 85, 148, 163, 164.  
 Lucas 253.  
 Luce 1072.  
 Lucius 1156.  
 Luck 253, 428, 843, 1113.  
 Ludolph 377.  
 Lüdy 439, 440.  
 Lüttgen 351.  
 Lummer 125, 126, 132, 133, 388, 1303.  
 Lunge 30, 73, 156, 160, 161, 173, 177, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 191, 194, 195, 207, 215, 217, 220, 221, 225, 227, 231, 255, 271, 289, 293, 295, 528.  
 Lungwitz 577.  
 Lux 108, 112, 497.  
 Lyons 846.  
 Lysoform-Gesellschaft 1156.  
 Maassen 1285.  
 Macadie 1067.  
 Macagno 843.  
 Mackey 630.  
 MacLagan 936.  
 Macnair 1109.  
 Madinaveitia 569, 584.  
 Madsen 86, 88.  
 Mäder 878, 880, 1090.  
 Mahler 4, 284, 360, 367, 863.  
 Mai 999.  
 Malatesta 279.  
 Malencović 424.  
 Malfitano 1286.  
 Mallinkrodt 1084.  
 Mallison 183, 219.  
 Manasse 461, 1225, 1228.  
 Mandala 990.  
 Mandel 387.  
 Mandelbaum 1020.  
 Manguin 44.  
 Mann 252, 679.  
 Mannheim 878, 1086.  
 Mannich 830.  
 Mansbridge 662.  
 Manzoff 525.  
 Marc 1307, 1308, 1309.  
 Marckwald 1196, 1200, 1203, 1214, 1215, 1223, 1224, 1225, 1228, 1243, 1250.  
 Marckwaldt 832.  
 Marcusson 200, 205, 221, 234, 241, 242, 247, 248, 297, 298, 299, 304, 317, 328, 341, 355, 356, 373, 374, 375, 393, 417, 423, 424, 426, 430, 431, 432, 433, 441, 482, 483, 484, 488, 489, 492, 494, 515, 516, 526, 527, 528, 535, 553, 593, 599, 629, 634, 660, 662, 705, 712, 805, 1166, 1217.  
 Margosches 149, 221, 424, 845, 879, 1102.  
 Marschner 1060.  
 Martens 283, 473, 480, 481, 484, 1260, 1263, 1264, 1265, 1268.  
 Martz 1020.  
 Masse 276.  
 Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem 371, 456, 528, 1198, 1240.  
 Materialprüfungsamt Gr.-Lichterfelde 1248, 1253, 1255, 1258, 1259, 1263, 1264, 1265, 1268.  
 Mathews 189.  
 Matthes 553.  
 Maue 1083.  
 Maumené 606.  
 Mayer 113, 119, 161, 165, 166, 167, 168, 1102.  
 Mecklenburg 1302, 1303, 1304, 1305.  
 Meerum 32.  
 Meigen 577.  
 Meilliére 975.  
 Meisenheimer 873.  
 Meißl 571, 587.  
 Meissner 461.  
 Meister 433.  
 Melsbach 682.  
 Memmler 1207, 1222, 1248, 1253, 1254, 1255, 1256, 1258, 1264.  
 Mendelejeff 362, 379, 453.  
 Menozzi 553.  
 Menschutkin 875.  
 Mentzel 1158, 1162.  
 Merck 92, 114, 723, 821, 828, 831, 839, 850, 859, 860, 863, 867, 869, 877, 879, 882, 894, 897, 898, 901, 902, 903, 905, 914, 915, 916, 918, 921, 923, 924, 929, 931, 932, 936, 938, 947, 950, 953, 958, 959, 960, 963, 967, 972, 973, 975, 976, 981, 983, 984, 988, 993, 994, 1002, 1003, 1007, 1011, 1013, 1019, 1021, 1023, 1028, 1029, 1032, 1033, 1035, 1038, 1040, 1051, 1056, 1061, 1062, 1064, 1074, 1081, 1082, 1093, 1094, 1097, 1098, 1103, 1104, 1105, 1116, 1118, 1121, 1123, 1131, 1135, 1138, 1139, 1141, 1147, 1148, 1165, 1167, 1175.  
 Merklen 682.  
 Merkuriew 999.

- Messinger 823, 883, 1053, 1142.  
 Meßner 820, 845, 925, 928, 946, 1030.  
 Mett 1018, 1021.  
 Metteu 558.  
 Meyer 236.  
 Meyer A. G. 290.  
 v. Meyer 891.  
 Meyerfeld 831, 843.  
 Meyerheim 317, 326, 850.  
 Meyerhofer 677, 942, 985, 988, 1081, 1136.  
 Meyeringh 880.  
 Mezger 18, 19, 204.  
 Michaelis 1018, 1279.  
 Mielk 899, 906, 907.  
 Milbauer 904, 905.  
 Mills 701.  
 Minikes 1245.  
 Miranda 975.  
 Mitchell 579, 591, 606, 1010.  
 Mix 730, 749.  
 Möller 1006, 1019.  
 Mohr 147, 179, 333, 391, 887, 1010.  
 Moldenhauer 149.  
 Monnet 229.  
 Morawski 423, 489, 490, 526, 682.  
 Moreschi 553.  
 Morin 229.  
 Morton 174, 175, 1223.  
 Moszczenski 1176.  
 Moser 32, 907.  
 Mossler 970, 971, 972.  
 Mouin 1194.  
 Mountford 276.  
 Moureu 965.  
 Muck 285, 291, 293.  
 Müller 18, 19, 23, 71, 77, 79, 102, 271, 714, 909, 1021.  
 Muencke 356.  
 Muggenthaler 579.  
 Murphy 4.  
 Muspratt 4, 6, 11, 17, 21, 23, 26, 30, 41, 54, 80, 93, 126, 185, 207, 210, 225, 228, 238, 239, 258, 1113.  
 Muter 266.  
 Muter de Koringh 588.  
 Muth 1313.  
 Muttelet 598.  
 Mylius 93.  
 Nadus 64.  
 Nastjukoff 330, 355.  
 Nativelle 1029.  
 Navassart 1149.  
 Nernst 1296.  
 Nesmjelov 32.  
 Nettesheim 867.  
 Neubeck 72.  
 Neuberg 387, 524, 695.  
 Neufeld 1168, 1169.  
 Neumann 686.  
 Nickels 233, 257.  
 Nicloux 1101.  
 Nicol 255, 691.  
 Nicolas 480.  
 Niederländ. Kautschukprüfungsstelle 1199, 1222.  
 Niegemann 589.  
 Niemeyer 904.  
 Nobel 461.  
 Noelting 231, 868.  
 Nördlinger 287, 523, 1168.  
 Normann 554, 555, 570, 626.  
 Obach 1250, 1251, 1252.  
 Oechelhäuser 68.  
 Ölwerke J. Schindler Wilhelmsburg 342.  
 Oertel 201, 535.  
 Oesterle 723.  
 Offermann 327, 528.  
 Oliveri 1173, 1188.  
 O'Neill 29, 76.  
 Orloff 884, 1153.  
 Orlow 262.  
 Orsat 7.  
 Orton 875, 876, 1109.  
 van Os 1157.  
 Ost 1108.  
 Ostwald 1203, 1270, 1284, 1291, 1292, 1295, 1305.  
 Ott 28, 29, 31, 32, 42, 44, 56, 73.  
 Otto 1166.  
 Oudemann 1106.  
 Oulman 1172.  
 Paal 34.  
 Padgett 495.  
 Padgelt 528.  
 Paessler 1131.  
 Pahl 1253.  
 Palkin 985.  
 Di Palma 1188.  
 Palmar 231.  
 Pannain 910.  
 Pannertz 111, 154, 155.  
 Paolini 236.  
 Parcus 894.  
 Parozzani 1187.  
 Parsons 1078.  
 Patrick 1312.  
 Paul 829, 866.  
 Pauli 866.  
 Paulmeyer 556.  
 Peachy 1206.  
 Pécelet 10.  
 Pennok 174, 175, 1223.  
 Pensky 283, 349, 380, 480, 481, 484.  
 Percia Bosco 1176.  
 Perkin 253, 255.  
 Perkins 1085.  
 Perrin 1275, 1276, 1277.  
 Pertusi 867.  
 Pérugier 989.  
 Peters 832.  
 Peters u. Rost 1245.  
 Pettersson 46, 54, 58.  
 Pfeiffer 1, 5, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 16, 21, 22, 23, 26, 27, 28, 30, 33, 38, 39, 44, 45, 53, 59, 64, 69, 75, 78, 79, 83, 84, 85, 86, 88, 90, 92, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 105, 113, 115, 118, 122, 123, 131, 134, 135, 142, 143, 146, 151, 153, 155, 156, 158, 162, 165, 167, 168, 169, 170, 171, 174, 175, 469, 470, 471.  
 Pfister 19.  
 Pfothenauer 113.  
 Pfrenger 1166.  
 Pfyl 830.  
 Philip 1168, 1194.  
 Philip & Co. 1172.  
 Philippid 22.  
 Philippide 396.  
 Phillips 233.  
 Physikalisch-Technische Reichsanstalt 128, 337, 338, 456, 460, 1248.  
 Piazza 867.  
 Pictet 190.  
 Pierozek 1010.  
 Piest 374, 826.  
 Pinsker 1143.  
 Pintsch 24, 129.  
 Pleus 235.  
 Plöcker 1116.  
 Plüddemann 1086, 1089, 1090, 1151.  
 Plugge 946.  
 Pohl 542, 837.  
 Poiseuille 1290.  
 Poleck 90.  
 Polenske 572, 573, 543, 544, 546, 587.  
 Politis 895.

- Pollak 164, 181, 259, 1009.  
 Ponzio 575.  
 Popplewell 146, 149.  
 Portes 1088.  
 Posnjak 1314.  
 Post 30, 90, 94, 194, 1246.  
 Potmešil 232.  
 Poutet 606.  
 Powell 856, 1137.  
 Prettner 298, 417, 434.  
 Pringsheim 822, 833, 834, 839.  
 Proctor 469.  
 Prössdorf 389, 391.  
 Pukall 1285.  
 Pyhälä 438.  
 Quincke 903, 990.  
 Quitka 378.  
 Racine 1067.  
 Radcliffe 844.  
 Raehlmann 1279.  
 Raikow 241.  
 Raken 32.  
 Rakusin 378, 384, 388, 528, 541.  
 Rapp 913, 1161, 1164.  
 Rasch 1170, 1176, 1177.  
 Raschig 217, 264, 272, 273, 274, 275, 880, 1157, 1159, 1162.  
 Rawicz 837.  
 Rayleigh 1301, 1302, 1307, 1308.  
 Redwood 461, 528.  
 Reeve 417, 419.  
 Regnault 71.  
 Reichard 917, 964, 965, 1179.  
 Reichardt 178, 587.  
 Reichert 571, 1305.  
 Reichsgesundheitsamt 830, 864, 866.  
 Reif 830.  
 Reinfurth 695.  
 Reinicke 77.  
 Reinke 1314, 1315.  
 Reinsch 996.  
 Remy 1093.  
 Reuter 231, 1136.  
 Reynolds & Brauson 630.  
 Rhodes 99, 100.  
 Richardson 291, 416, 418, 681, 1180.  
 Richardt 40.  
 Richmond 692, 863, 864, 865, 866.  
 Richter 367, 913, 1083, 1135.  
 Rick 1071, 1072.  
 Riedel 1045, 1138, 1161, 1168.  
 Riegler 178, 863, 895, 1153.  
 Rieß 626.  
 Rieter 870.  
 Rimini 879, 1153.  
 Ripper 834, 870, 1152.  
 Risler 886.  
 Rispler 208, 214, 217.  
 Ritthausen 620.  
 Robin 1150.  
 Robineau 823.  
 Rocques 870.  
 Rödel 1000.  
 Roepert 153.  
 Rössler 178.  
 Rogai 1083.  
 Rolla 1297.  
 Rollin 823.  
 Romani 1207.  
 van Romburgh 1249, 1251.  
 Romeo 1188.  
 Romijn 1149, 1150, 1152, 1153.  
 Romilly 94.  
 Rosenbusch 867.  
 Rosenheim 1143.  
 Rosenthaler 913, 917, 1023, 1031.  
 Roser 190.  
 Ross 22, 394.  
 Rossel 1024.  
 Rosumoff 833, 1115.  
 Rothe 360, 403, 1222.  
 Rothenbach 119.  
 Rougeot 221, 293.  
 Royce 866.  
 Rübke 788.  
 Rüdorff 80, 1106.  
 Rüst 1134.  
 Ruggeri 616.  
 Rumford 124.  
 Rupp 178, 879, 880, 894, 895, 896, 899, 902, 904, 905, 906, 907, 908, 992, 993, 1035, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048, 1050, 1051, 1089, 1090, 1099, 1125, 1126, 1143, 1144.  
 v. Ruppert 998, 1000.  
 Russig 274, 295.  
 Rutten 101, 102.  
 Ruysen 1088.  
 Rydén 1076.  
 Rygard 8.  
 Saar 1130.  
 Sacher 644.  
 Sadtler 785.  
 Sahlbom 1284, 1300, 1313.  
 Sainte-Claire Deville 12, 71, 103, 113, 1102.  
 Salkowski 262, 599.  
 Salvaterra 375.  
 Samtleben 90.  
 Sanger 999.  
 Saporetto 1078.  
 Sarnow 220, 243, 244, 284, 291, 292, 294, 295, 314, 323.  
 Sasse 1047, 1102.  
 Saß 136.  
 Saybolt 379, 461, 533.  
 Schacht 1094.  
 Schaer 262, 1024.  
 Scheel 326, 460, 462, 463.  
 Scheffler 999.  
 Scheibler 439, 440.  
 Scheithauer 189, 528, 664.  
 Scheller 353, 363.  
 Schenk 233, 911, 1082.  
 de Schepper 658.  
 Scherbatschew 936.  
 Schering 261, 851, 1082.  
 Schestakoff 681.  
 Scheurer-Kestner 1173.  
 Schicht 584, 668.  
 Schidrowitz 1203, 1226.  
 Schiemann 1169.  
 Schiewe 681.  
 Schiff 581, 821, 1024, 1152.  
 Schilling 90, 110.  
 Schimmel & Co. 373, 780, 781, 783, 784, 788, 790, 795, 796, 808.  
 Schirmer 1051.  
 Schirmowsky 493.  
 Schirokauer 1011.  
 Schläpfer 157, 184, 185, 188, 189, 200, 289.  
 Schleicher u. Schüll 337, 350, 351, 1215, 1284, 1287, 1292.  
 Schlenk 1075.  
 Schlösing 181.  
 Schlösser 583.  
 Schlüter 346, 507, 509.  
 Schlumberger 100.  
 Schmatolla 1158, 1159, 1160, 1161, 1162, 1164.  
 Schmiedeberg 1028.  
 Schmiedt 113, 119.  
 Schmidt 32, 59, 701, 712, 723, 815, 854, 879, 941, 946, 1031, 1091.  
 Schmidt u. Haensch 55, 127, 377, 485, 1304.  
 Schmitz 233, 480.  
 Schmitz-Dumont 650, 845.

- Schneider 34, 316, 723,  
1166, 1167, 1202.  
Schob 1253, 1254, 1255,  
1256, 1258, 1261, 1262,  
1264.  
Schön 838.  
Schönbein 1279, 1301.  
Schönfeld 532.  
Schoep 1291.  
Schoeps 301.  
Scholvien 1100.  
Scholz 535, 673.  
Schoorl 1107, 1150.  
Schopper 404, 1246, 1256,  
1257, 1260, 1261.  
Schott u. Genossen 128.  
Schotten 439.  
Schowalter 866.  
Schrader 190, 878.  
Schrauth 362, 837, 838.  
Schreiber 479.  
v. Schroeder 1136, 1141.  
Schröter 439, 837.  
Schryver 266, 1153.  
Schudel 896.  
Schülke u. Mayr 1156,  
1168.  
Schütz 872, 1113.  
Schützenberger 886.  
Schultz 219, 255, 261,  
1051.  
Schulz 300, 386.  
Schulze 78, 261, 279, 825.  
Schuster 389.  
Schwalbe 235, 237, 264,  
888.  
Schwartz 89, 146, 149,  
1259.  
Schwarz 299, 408, 422,  
436, 484, 489, 492, 1159.  
Schwebel 1312.  
Schweitzer 577.  
Schweizerischer Verein  
analytischer Chemiker  
582, 1165.  
Scribani 1173.  
Seeling 907.  
Seibert 65.  
Seidel 160, 1081, 1132.  
Seidell 1081, 1142.  
Seitter 1153.  
Sekera 1305.  
Senger 155, 156, 194, 198,  
202.  
Serger 606, 1148, 1160.  
Seubert 269, 270.  
Seyewitz 232, 233, 870,  
887.  
Shedd 1258.  
Shermann 1010.  
Shrewsburg 580.  
Shukoff 250, 267, 317,  
318, 545, 681.  
Siedentopf 1305.  
Siedler 743, 867.  
Siegfried 1283.  
Siemens 368.  
Silber 820.  
Silbermann 236.  
Simmance 112.  
Simmonds 831.  
Simon 890.  
Sindall 1118.  
Singalowsky 468.  
Singer 407, 408, 454.  
Skalweit 691, 692.  
Skirrow 270.  
Skrabal 990.  
Slaby 108.  
Sladinger 203.  
van Slyke 1021.  
Smelkus 443.  
Smit 201.  
Smith 100, 101, 134, 179,  
184, 188, 238, 1150,  
1152, 1153, 1175.  
Smits 32.  
Söldner 1010.  
Sörensen 1021.  
Soltsien 607.  
Sommer 334.  
Sommer u. Runge 459,  
460, 480.  
Sommerville 144.  
Soskin 1196.  
Soxhlet 142, 314, 618, 619,  
895.  
Spalteholtz 201.  
Spanier 360.  
Sparkes 175.  
Spence 1202.  
Spencer 972, 1020.  
Spiegel 21, 22, 394.  
Spielmann 168, 197, 232.  
Spilker 157, 185, 188, 196,  
198, 202, 207, 208, 209,  
210, 212, 213, 214, 222,  
225, 227, 228, 229, 238,  
239, 242, 255, 256, 258,  
267, 268, 399.  
Spiller 650.  
v. Spindler 1187, 1189.  
Spitz 436, 438, 489, 498,  
516, 517, 525, 584, 1210,  
1211, 1236.  
Sprenzel 333.  
Squibb 824.  
Stadlinger 671.  
Stadlmayr 820, 1099, 1102,  
1181.  
Stähler 880.  
Staley 1014.  
Stammer 377, 533.  
Stange 466, 554.  
Stavorinus 29.  
Stavarius 233.  
Steinfels 582, 583.  
Steinitz 521.  
Stengel 1101.  
Stepanoff 389.  
Stephenson 1078.  
Stiefel 534, 1172.  
Stiepel 596, 658, 670, 681.  
v. Stilliger 155.  
Stockes 30, 75, 1273, 1274,  
1275, 1276, 1297.  
Stoecker 119.  
Stollé 879.  
Stolzenburg 509.  
Storch 235, 264, 500, 502,  
603, 1162.  
Strache 17, 18, 118, 119.  
Stritar 841.  
Ströhlein & Co. 96, 163.  
Strohmer 691.  
Stuckert 68.  
Stüber 1117.  
Stüwe 1123, 1134, 1135,  
1153.  
Stuhlmann 1293.  
Süss 723.  
Sunder 1194.  
Sutterheim 1048.  
Svedberg 1297.  
Sven Oden 1299, 1300.  
Sykes 1010.  
v. Syniewski 338.  
Szalagyi 551.  
Szeberényi 1084, 1132.  
Takamine 1010.  
Tarugi 843.  
Tatlock 1103.  
Tausz 356.  
Tausz 351, 358, 388.  
Taylor 30, 77, 646.  
Technische Prüfungsstelle  
Berlin 413.  
Teichert 1007.  
Terres 44, 161.  
Teschemacher 1175.  
Tetralin G. m. b. H. in  
Berlin 838.  
Thal 1243, 1244.  
Thomas 837, 1012, 1014,  
1016.  
Thoms 710, 867, 1033,  
1082.  
Thomson 1103.  
Thorpe 841.

- Tieftrunk 90, 95, 96, 104.  
 Tingle 830.  
 Toche 270.  
 Tollens 833, 894, 895.  
 Tortelli 616, 627, 634, 650, 867.  
 Toth 266.  
 Traube 464, 468, 1311.  
 Treadwell 29, 30, 75.  
 Trier 914.  
 Tromp de Haas 1250.  
 Trouton 339, 340.  
 Tschirch 701, 703, 712.  
 Türk 913.  
 Tunmann 911, 947, 966, 969, 984, 1066, 1067, 1081, 1136.  
 Turner 1081, 1137.  
 Twitchell 374, 585.  
 Tyndall 1301.
- Ubbelohde 22, 43, 47, 58, 66, 344, 345, 351, 363, 379, 384, 396, 397, 410, 455, 459, 460, 464, 465, 527.  
 Uerkewitsch 241.  
 Uffelmann 1130.  
 Ullmann 854.  
 Ulpiani 1187.  
 Ulseh 1176.  
 Ulzer 568, 569, 648, 1132.  
 Utz 391, 550, 608, 832, 838, 997, 998, 999, 1000, 1100, 1137.
- Vacek 990.  
 Valenta 240, 265, 287, 330, 356, 501, 502, 553, 554, 556, 603, 604, 1214.  
 Valentin 90.  
 Valentiner 1303.  
 Valeur 965.  
 Vanderkleed 1081, 1137.  
 Vanino 1153.  
 Varrentrapp 588.  
 Vaubel 257, 262, 1097.  
 Vautier 136.  
 van der Veen 1066, 1068.  
 Venturoli 1067.  
 Verband der deutschen Ölmühlen 619.  
 Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands 582, 667, 670.  
 Verband deutscher Elektrotechniker 1248, 1266, 1267.
- Verband deutscher Tür-  
 kischrotölfabrikanten  
 651, 652.  
 Verband schweizerischer  
 Seifenfabrikanten 582.  
 Verein Deutscher Inge-  
 nieure 4.  
 Verein der Gas- u. Wasser-  
 fachmänner 123, 128,  
 129, 389.  
 Verein für chemische In-  
 dustrie 1112, 1150,  
 1153.  
 Vereinigte Creolinfabriken  
 Pearson 1165.  
 Vereinigte Fabriken f. La-  
 boratoriumsbedarf 301,  
 670, 1296.  
 Vernon 90.  
 Vielhaber 792.  
 Villavecchia 553, 607.  
 Villiers 821.  
 Virchow 975.  
 Vitoux 598.  
 Vittinghoff 4.  
 Vogel 88, 94.  
 Volhard 95, 1018, 1021.  
 Vollhase 621.  
 Vollmann 838.  
 Voorthuis 1153.  
 Vorländer 1100.  
 Vortmann 883, 1053, 1102,  
 1142.  
 Votoček 232.
- Wacker 836.  
 Wagner u. Munz 999.  
 La Wall 1117.  
 Wallach 787, 788.  
 Waller 262, 370.  
 Wallis 1098.  
 Walter 979.  
 Walton 646.  
 Wangerin 916.  
 Wanner 9.  
 Warrington 1170, 1172,  
 1173, 1186, 1189.  
 Warnes 196, 203.  
 Wasicky 918, 935, 942.  
 Wasiljeff 875.  
 Weber 132, 675, 1012,  
 1014, 1016, 1206, 1217,  
 1228, 1233, 1234, 1235,  
 1236, 1238, 1243, 1248.  
 Webster 1035, 1038.  
 Weehuizen 988.  
 Wegelin 868, 1291.  
 Wegener 446, 467, 469,  
 470, 471, 472, 528, 1089,  
 1108.
- Weger 231, 355, 391,  
 635.  
 Wehmer 1185.  
 Weimarn 1270.  
 Wein 102.  
 Weingärtner 976, 978.  
 Weinhold 545.  
 Weinsturm 697.  
 Weiser 161.  
 Weiss 186, 195, 196, 203,  
 221, 593.  
 Weissgerber 201, 204, 217,  
 289, 290, 291.  
 Weller 926.  
 Wende 1093.  
 Wendriner 295, 315.  
 Wernecke 21, 395.  
 Werner 264.  
 Westin 551.  
 Westphal 333.  
 Weyl 1166.  
 Wheeler 190.  
 White 251.  
 Wiebe 346.  
 Wiechowski 912.  
 Wiederhold 603.  
 Wiegand 788.  
 Wiernik 173.  
 Wiesner 701.  
 Wijs 575.  
 de Wilde 30.  
 Wilenko 1011.  
 Wiley 895.  
 Wilhelmi 59.  
 Wilke 1303.  
 Wilkie 883.  
 Willeny 143.  
 Williams 701, 712, 1091,  
 1152.  
 Willstätter 78, 569, 584,  
 896.  
 Wilson 377.  
 Windaus 553, 599.  
 Windisch 829, 831, 1007.  
 Winkel 1293, 1305.  
 Winkler 30, 39, 41, 78,  
 162.  
 Winogradoff 577.  
 Winter 980.  
 Winterfeld 373, 705, 712,  
 805.  
 Winterstein 914.  
 Wirth 691, 1010.  
 Wirthle 831, 841.  
 Wischin 528.  
 Wislicenus 1313.  
 Witt 976.  
 Wittstein 174.  
 Witzack 147, 151.  
 Wohl 64.

- |                           |                          |                         |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Wohlgemuth 1008, 1011.    | Yeoman 143.              | Zschimmer 106.          |
| Wolf 829, 833, 843, 937.  | Young 153, 1141.         | Zschokke 217.           |
| Wolfbauer 317, 544, 584.  | Zaloziecki 23, 435, 441. | Zsigmondy 1271, 1278,   |
| Wolfenstein 1248.         | Zeidler 841.             | 1282, 1283, 1284, 1286, |
| Wolff 242, 247, 535, 638, | Zeisel 316, 582, 949.    | 1287, 1290, 1292, 1293, |
| 673, 831, 1115.           | Zeiss 486, 1305, 1307.   | 1294, 1295, 1296, 1298, |
| Wollny 546.               | Zernik 988, 1037, 1077.  | 1300, 1305, 1306, 1310. |
| Woobe 1082.               | Zetzsche 828.            | Zulkowsky 149.          |
| Wood 168, 927.            | Zimmermann 1066, 1139.   | Zuntz 1201.             |
| Wright 1124.              | van Zipp 1123.           | Zunz 1283.              |
| Würth 190.                | Zoller 1097.             | Zwingauer 439.          |
| Wurtzel 1269.             |                          |                         |

## Sachverzeichnis.

- Abbesches Refraktometer** 546.  
**Abelscher Petroleumprober** 363, 380.  
**Abfälle der Erdölverarbeitung** 435.  
**Abfallharz, Untersuchung einer als — deklarierten Abfallsäure von der Erdölverarbeitung** 437.  
**Abfallsäuren von der Erdölverarbeitung** 436.  
**Abkürzungen chemisch-physikalisch-technischer Ausdrücke** 326.  
**Abrahams Konsistenzmesser** 418.  
**Absatzteer** 425.  
**Absorptionsmittel f. Gase** 29.  
**Absorptionsöl** 220.  
**Absorptionspipetten für Gase** 28.  
**Acetaldehyd** 868.  
**Acetanilid** 1080.  
**Acetinmethode v. Benedikt u. Cantor zur Glycerinbestimmung** 684.  
**Aceton** 820.  
 — **Bestimmung** 823.  
 — **für Nitrocellulosepulver, Anforderungen** 825.  
 — **Nachweis in Äthylalkohol** 828.  
**Acetone, Roh-, Bestimmung des Acetons** 825.  
**Acetonersatz** 826.  
**Acetonöle** 826.  
**p-Acetphenetidin** 1135.  
**Acetylchlorid** 871.  
**Acetylen, Bestimmung in Leuchtgas** 78.  
 — **colorimetrischer Nachweis** 78.  
 — **Explosionsbereich für Acetylen-Luft-Mischungen** 366.  
 — **Litergewicht** 78.  
**Acetylentetrachlorid** 835.  
**Acetylieren von Alkoholen** 783.  
**Acetylsalicylsäure** 1054.  
**Acetylzahl** 703.  
 — **scheinbare u. wahre** 568.  
 — **von Fetten, Ölen und Wachsen** 567.  
 — **von Harzen, Balsamen u. Gummiharzen** 710.  
**Acetylzahlen von Fetten und Ölen** 609.  
 — **reiner Degrassorten** 649.  
**Acheson-Graphite** 519.  
**Acidum carbolicum D. A. B. V.** 260.  
 — **— liquefactum D. A. B. V.** 260.  
 — **hypophosphorum** 1142.  
 — **lacticum** 1130.  
 — **tannicum** 1140.  
**Aconitin** 914.  
**Aconitinnitrat** 915.  
**Acriflavin** 982.  
**Aderwachs** 440.  
**Adhäsionseigenschaften v. Schmiermitteln** 467.  
**Adonidin** 1021.  
**Adsorbierende Arzneistoffe** 912.  
**Adsorptionsanalyse, Apparat nach Wislicenus und Muth** 1313.  
**Adsorptionsfähigkeit gegenüber gelösten Stoffen ermitteln** 1312.  
 — **von Gelen** 1312.  
**Adsorptionsfilter** 1285.  
**Adsorptionsvermögen von Kohlen, Bestimmung** 912.  
**Aduroil Hauff** 852.  
 — **Schering** 851.  
**Äsculin** 1022.  
**Äthan neben Methan, Bestimmung durch Verbrennung** 37.  
**Äther** 1081.  
 — **elektrisches Leitvermögen** 368.  
 — **Explosionsbereich für Äther-Luft-Mischungen** 366.  
**Aether aceticus** 1113.  
 — **bromatus** 1001.  
 — **chloratus** 1085.  
 — **formicicus** 1090.  
 — **jodatus** 872.  
**Ätherische Öle** 778.  
 — **— Aldehydbestimmung** 784.  
 — **— Bestimmung der freien Alkohole durch Acetylieren** 783.  
 — **— Bestimmung d. Gehaltes an Estern durch Verseifen** 781.  
 — **— Bestimmung v. Ketonen** 785.  
 — **— Konstanten u. Eigenschaften wichtigerer ätherischer Öle** 791.  
 — **— Nachweis v. Bernsteinsäureester** 788.  
 — **— Nachweis von Estern, deren Säuren mit Wasserdampf nicht flüchtig sind** 788.  
 — **— Nachweis v. fettem Öl** 787.  
 — **— Nachweis v. Glycerinacetat** 790.  
 — **— Nachweis v. Mineralöl** 787.  
 — **— Nachweis v. Phthalsäureestern** 788.  
 — **— Nachweis v. Spiritus** 786.  
 — **— Nachweis v. Terpentinöl** 787.  
 — **— Nachweis v. Terpinylacetat** 790.  
 — **— Phenolbestimmung** 785.  
 — **— physikalische Untersuchung** 779.

- Ätherschwefelsäuren,  
Nachweis in Leucht-  
petroleum 387.
- Ätherzahl von Fetten,  
Ölen und Wachsen 565.
- Äthylacetat 1118.
- Äthyläther 1081.
- Äthylalkohol 827.  
— Nachweis von Methyl-  
alkohol 830.
- Äthylbenzol, Trennung  
von Orthoxylol 231.
- Äthylbromid 1001.
- Äthylbutyrat 873.
- Äthylchlorid 1085.
- Äthylcinnamat 819.
- Äthylen, Absorptionsmit-  
tel 29.  
— Bestimmung in Leucht-  
gas 61.  
— Bestimmung n. Haber  
u. Oechelhäuser 68.  
— Bestimmung neben  
Benzoldampf 73.
- Äthylendichlorid 834.
- Äthylenglykol als Glycer-  
inersatzmittel 695.
- Äthylester in Fetten 598.
- Äthylformiat 1090.
- Äthylhydrocupreinhydro-  
chlorid 929.
- Äthyljodid 872.
- Äthylmorphinhydrochlor-  
id 954.
- Äthylnitrat 1086.
- Ätzkalk, Bestimmung des  
wirksamen — 169.
- Akroleinprobe zum Nach-  
weis von Glycerin 581.
- Albargin 1059.
- Albertol, Unterscheidung  
von Cumaronharz 248.
- Albumosesilber 1059.
- Aldehydbestimmung in  
ätherischen Ölen 784.
- Aldehyd, Nachweis in Ace-  
ton 821.
- Aldehydkölbchen 784.
- Alkalibestimmung in Sei-  
fen 673.
- Alkaliblau 6 B als Indika-  
tor 423, 487, 559.
- Alkalien, Erkennung in  
Thoriumnitrat 135.
- Alkaloide 914.
- Alkohol, absoluter 827.  
— in Seifen 678.  
— Nachweis von Pyri-  
dinbasen in einem da-  
mit vergälltem — 279.
- Alkohole, Acetylzahlen ei-  
niger — 570.  
— Bestimmung in äthe-  
rischen Ölen durch Ace-  
tylieren 783.
- Alkoholschwimmethode  
z. Bestimmung d. spez.  
Gewichtes 333, 541.
- Allylsenföl, Bestimmung  
803.
- Aloin 1023.
- Alphameter zur Ermitt-  
lung der Oberflächen-  
spannung 469.
- Aluminiumschwellappa-  
rat v. Fr. Fischer 302.
- Alypin 1076.  
— Unterscheidung von  
Cocain 936.
- Ambrettemoschus 817.
- Ameisensäure 1086.  
— Bestimmung in Essig-  
säure 1108.
- Ameisensäureäthylester  
1090.
- o-Amidoazotoluol-azo- $\beta$ -  
naphthol 981.
- p-Amidobenzoessäure-  
äthylester 1077.
- Amidol 853.
- Amidopyrin 988.
- Aminonaphtholdisulfo-  
sures Natrium 845.
- Aminonaphtholmonosul-  
fosures Natrium 846.
- Aminooxybenzylalkohol-  
chlorhydrat 847.
- Aminooxyphenylarsen-  
oxyd, Bestimmung in  
Salvarsan 998.
- Aminophenolchlorhydrat  
848.
- o-aminophenylarsinsaures  
Natrium 991.
- Ammoncarbonat, Prüfung  
179.  
— -Lösungen, spez. Ge-  
wichte 180.
- Ammonchlorid, Prüfung  
178.  
— -Lösungen, spez. Ge-  
wichte 179.
- Ammoniacum, Grenzwerte  
u. Anforderungen 719.
- Ammoniak, verflüssigtes  
175.  
— Bestimmung als Am-  
montrijodat 178.  
— Bestimmung als Pi-  
krat 178.
- Ammoniak, Bestimmung  
azometrisch 164, 177.  
— — durch Einleiten der  
Ammoniakdämpfe in  
Borsäurelösung nach  
Winkler 162.  
— — Formaldehydme-  
thode 163.  
— — in Cyanschlamml52  
— — in gebrauchter Gas-  
reinigungsmasse 149.  
— — in Leuchtgas 93.  
— — in Seifen 675.  
— — neben Pyridin 279.  
— — titrimetrisch m. Al-  
kalihypobromit 178.  
— schwach gebundenes u.  
freies in Gaswasser 160.
- Ammoniakausbeute b. der  
trockenen Destillation  
der Kohlen 13.
- Ammoniaklösung, Bestim-  
mung von Pyridin 174.  
— Dichte 173.  
— Verunreinigungen 173.
- Ammoniakprober von  
Knublauch 163.
- Ammoniakwasser, Be-  
stimmung d. Pyridin-  
basen 280.
- Ammonium sulfoichthy-  
olicum 439.
- Ammonnitrat 180.
- Ammoniumsulfat 907.
- Ammonrhodanid 181.
- Ammonsalze 176.
- Ammonsulfat 176.  
— -Lösungen, spez. Ge-  
wichte 177.
- Amygdalin 1024.
- Amygdalinaöl 796.
- Amylacetat 1114.
- Amylacetatlampe 123.
- Amylalkohol 832.  
— zur Fettbestimmung  
nach Gerber 833.
- Amylase 1008.
- Amylnitrit 1091.  
— zum Nachweis v. Thio-  
phen 235.
- Anästhesin 1077.  
— Nachweis in Cocain  
936.
- Ananasäther 873.
- Anemometer v. Pécelet  
10.
- Anethol 807.
- Angelicawurzelöl 791.
- Anilin, Oberflächenspan-  
nung 469.

- Anilinfarbstoffe, therapeutisch verwendete 976.  
 Animi, Kennzahlen 643.  
 Anisaldehyd 807.  
 Anisöl 791.  
 Anstrichfirmis 634.  
 Anthracen 252.  
 — Bestimmung 253.  
 — Bestimmung in Teeren 204.  
 — Bestimmung von Paraffin 258.  
 — Bestimmung von Phenanthren 255.  
 — Erkennung u. Bestimmung von Verunreinigungen 255.  
 — Nachweis von Carbazol 256.  
 — Nachweis v. Methylanthracen 255.  
 — Nachweis von Phenyl-naphthylcarbazol 257.  
 Anthracenöl, Eigenschaften, Bestandteile u. Untersuchung 218.  
 Anthracenrückstände 253.  
 Anthrachinon, Nachweis von Liebermann 428.  
 Anthrachinonprobe zum Nachweis von Steinkohlenteer bzw. Pech 428.  
 Anthranilsäuremethyl-ester 807.  
 Antifebrin 1080.  
 Antimonbestimmung in Schwefelantimon 1216.  
 Antimonin 1195.  
 Antimonpentachlorid zum Nachweis von Braunkohlenteerdestillaten in Erdölprodukten 503.  
 Antimonyl-Kaliumtartrat 1180.  
 Antimonyllaktat 1195.  
 Antipyrin 984.  
 — Nachweis u. Bestimmung neben Pyramidon 989, 990.  
 Antispasmin 958.  
 Aperitol 1138.  
 Apomorphin für d. Nachweis von Methylalkohol 830.  
 Apomorphinhydrochlorid 915.  
 Apple Oil 1146.  
 Appreturöl 651.  
 Aprikosenkernöl, Kennzahlen 609.
- Aquadag 519.  
 Arachinsäure, Bestimmung 592.  
 Arachisöl, Kennzahlen 609.  
 Arbutin 1025.  
 Arecolinhydrobromid 917.  
 Argentum colloidal 1063.  
 Argilla alba 913.  
 Argochrom 1061.  
 Argonin 1062.  
 Aristol 1034.  
 Arnica Blüten 737.  
 Arrhenal 994.  
 Arsacetin 990.  
 Arsenbestimmung in organischen Säuren 1183.  
 — nach dem englischen Arzneibuch 1181.  
 Arsen, Nachweis in Schwefelantimon 1216.  
 — Nachweis mit unterphosphoriger Säure 1110.  
 Arsenpräparate, pharmazeutische 990.  
 Arzneimittel, synthetische für Lokalanästhesie 1076.  
 Arzneistoffe, adsorbierende 912.  
 Asa foetida 721.  
 Asphalt für die Kautschukindustrie 1211.  
 — Härtemessung 418.  
 — Nachweis u. Bestimmung in Schmierölen 350.  
 — Natur-, Bestimmung in Asphaltmassen 432.  
 — — Nachweis neben Erdölpech 430.  
 — — Nachweis neben Steinkohlenteerpech 298.  
 — — Säurezahl 430.  
 — — Schwefelgehalt 296, 431.  
 — — Verseifungszahl 423.  
 — neben Braunkohlen- u. Steinkohlenteerpech 429.  
 — Unterscheidung von Steinkohlenteerpechen 296.  
 Asphalte, Fließpunktbestimmung 417.  
 — Nachweis in Erdölpechen 422.
- Asphalte, Streckbarkeit (Duktilität) 420.  
 — Zerlegung nach Richardson 416.  
 Asphaltene 416.  
 Asphaltgehalt v. Braunkohlenteerölen 313.  
 — von Erdölen 349.  
 Asphaltklebmassen, Untersuchung 432.  
 Asphaltmastix 430.  
 Asphaltpulver 434.  
 Asphaltsteine 434.  
 Aspirin 1054.  
 — löslich 1055.  
 Astatki 399.  
 Atoxyl 991.  
 — Unterscheidung von Salvarsan 997.  
 Atropin 918.  
 — Bestimmung in Radix Belladonnae 745.  
 — Bestimmung in Tollkirschenblättern 733.  
 — Unterscheidung von Hyoscyamin 944.  
 Atropinsulfat 919.  
 Atroscinhydrobromid 964.  
 Aubépine 807.  
 Auergemisch 134, 136, 137.  
 Augenblicksgasmesser 137.  
 — von Giroud 129.  
 Auramin 976.  
 Ausdehnungskoeffizient von Erdöl 335.  
 — von Schmiermitteln 453.  
 Ausströmungsverfahren z. Bestimmung des spez. Gewichtes von Leuchtgas 110.  
 Avenarin 286.  
 Azélaöl 799.  
 Azinblau 3 B 983.
- Bänderprüfung v. Transformatorölen 404.  
 Bärentraubenblätter 736.  
 Bakelit, Unterscheidung von Cumaronharz 248.  
 Balata 1252.  
 Baldrian 747.  
 Baldriansäure 1145.  
 Ballonstoffe 1268.  
 Balsame, Grenzwerte und Anforderungen 712.  
 — Untersuchung 699.  
 Balsamum Copaivae siehe Kopaivabalsam 712.

- Balsamum Peruvianum s. Perubalsam.  
 Barbaloin 1023.  
 Barbitone 1065.  
 Bariumsulfat f. die Röntgendurchleuchtung 1040.  
 Bariumsuperoxyd 902.  
 Bariumsuperoxydhydrat 902.  
 Baudouinsche Reaktion auf Sesamöl 607.  
 — — zum Furfurolnachweis 833.  
 Baumwollsamensöl 609.  
 — Nachweis 616.  
 — Unterscheidung von Kapoköl 616.  
 Baumwollsamensöle, gebläsene, Kennzahlen 645.  
 Bayöl 791.  
 Becchische Reaktion z. Nachweis v. Baumwollsamensöl 616.  
 Bechholds Ultrafiltration 1287.  
 Behensäure, Nachweis 628.  
 Beleuchtungsstärke 131.  
 Benzalchlorid zur Identifizierung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers 259.  
 Benzaminblau 983.  
 Benzin 361.  
 — Bestimmung d. elektr. Leitfähigkeit 368.  
 — Bestimmung in Terpentinerlösersatzmitteln 373.  
 — Dampfdruck 365.  
 — Destillation für zollamtliche Zwecke 363.  
 — Dracorubinprobe 240.  
 — elektr. Erregbarkeit (Brandgefahr) u. Leitfähigkeit 367.  
 — elektrisch leitend machen 368.  
 — Entflammbarkeit 363.  
 — Explosionsbereich für Benzin-Luft-Mischungen 366.  
 — Explosionsgefahr 365.  
 — für die Kautschukindustrie 1212.  
 — Löslichkeit in Alkohol u. Anilin 371.  
 — Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe 369.  
 Benzin, Nachweis in Terpentinerlösersatzmitteln 805.  
 — Nachweis von Terpentinerlösersatzmitteln oder Kienöl 370.  
 — Normal- 371.  
 — Prüfung auf Schwefelkohlenstoff 371.  
 — Raffinationsgrad 370.  
 — spez. Gewicht 362.  
 — Verbrennungswärme 367.  
 — Verdampfungsprobe u. fraktionierte Destillation 362.  
 Benzine d. Erdöls, Braunkohlen- u. Schiefersteins, Unterscheidung v. Benzinen 239.  
 Benzine, Lack- 372.  
 — Löslichkeit in Dimethylsulfat 241.  
 Benzinoform 844.  
 Benzoeharz, Grenzwerte u. Anforderungen 716.  
 Benzoessäure, Harz- 1094.  
 — synthetische 1092.  
 — Nachweis in Speisefetten 621.  
 — Nachweis neben Zimtsäure 911.  
 — Trennung von Saccharin 866.  
 Benzoensäuremethylester 812.  
 o-Benzoesäuresulfimid 861.  
 Benzol, Absorptionsmittel 29.  
 — Handels-, I bis VI, Siedegrenzen 226.  
 — — schwer- 227.  
 — 0er, Siedegrenzen 226.  
 — 50er, „ 226.  
 — 90er, „ 226.  
 — reines 223.  
 — Bestimmung als Din Nitrobenzol 73.  
 — Bestimmung in Terpentinerlösersatzmitteln 241.  
 — Bestimmung neben Äthylen 73.  
 — Explosionsbereich für Benzol-Luft-Mischungen 366.  
 — für Blau 223.  
 — für die Kautschukindustrie 1212.  
 — Lösungs-, I. u. II. Siedegrenzen 226.  
 Benzol, Nachweis geringer Mengen von Toluol 241.  
 — Nachweis in Terpentinerlösersatzmitteln 375.  
 — Oberflächenspannung 468.  
 — Verbrennungswärme 367.  
 — zur Carburation von Leuchtgas 24.  
 Benzolblau 3 B 983.  
 Benzoldampf, Bestimmung in Leuchtgas 61, 69.  
 — Gewicht eines Liters 75.  
 Benzole, Handels-, Bestimmung der Siedegrenzen 227.  
 — — Bestimmung des Mischungsverhältnisses der Benzolkohlenwasserstoffe 229.  
 — — Bestimmung des spez. Gewichtes 227.  
 — — Bestimmung von Paraffinkohlenwasserstoffen 237.  
 — — Bestimmung von Schwefel 233.  
 — — Bromtitration 239.  
 — — fraktionierte Destillation 229.  
 — — Nachweis und Bestimmung v. Schwefelkohlenstoff 232.  
 — — Nachweis und Bestimmung von Thiophen 234.  
 — — Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen 232.  
 — — Schwefelsäureprobe 238.  
 — — spez. Gewichte und Siedegrenzen 224.  
 — — ungesättigte u. verharzbare Bestandteile 238.  
 — Unterscheidung von Benzinen des Erdöls, Braunkohlen- u. Schiefersteins 239.  
 Benzolkohlenwasserstoffe, Bestimmung nach der Kohlenmethode von Berl 71.  
 Benzolwaschöl 285.  
 — f. d. Gasfabrikation 155.

- Benzosulphinide 861.  
 Benzoylsuperoxyd als Sikkativ 637.  
 Benzylacetat 812.  
 Benzylalkohol 812.  
 Benzylbenzoat 812.  
 Benzylcinnamat 819.  
 Berberin 920.  
 — Unterscheidung von Hydrastin 942.  
 Berberinal 921.  
 Berberinbisulfat 921.  
 Berberincarbonat 921.  
 Berberinhydrochlorid 922.  
 Berberiniumhydroxyd 920.  
 Berberinmonosulfat 922.  
 Bergamottöl 791.  
 Berkefeldfilter 1285.  
 Bernstein, Grenzwerte u. Anforderungen 715.  
 — Kennzahlen 643.  
 — Unterscheidung von Kopal 715.  
 Bernsteinsäurediäthylester, Nachweis in ätherischen Ölen 788.  
 Betalysol 1168.  
 Bettendorfs Reagens 608.  
 Bichromatmethode zur Glycerinbestimmung 582.  
 Biebricher Scharlach R 981.  
 Bienenwachs, Kennzahlen 615.  
 — Kohlenwasserstoffgehalt 602.  
 — Prüfung 696.  
 — Verhältniszahl 697.  
 Bilsenkrautblätter 736.  
 Birkenteer 426.  
 Birnenäther 1115.  
 Bismutum subcarbonicum 1073.  
 — subgallicum 1073.  
 — subnitricum 1070.  
 — subsalicylicum 1072.  
 — tribromphenylicum 1075.  
 Bitartratbestimmung in Weinhefen u. Rohweinstein 1172.  
 Bitterklee 736.  
 Bittermandelöl, blausäurefreies, u. blausäurehaltiges 792.  
 Bitumen 415.  
 Bitumen, Bestimmung in Asphaltmehlen 298.  
 — Härte 418.  
 — Untersuchung auf Art des — 434.  
 Bitumengehalt, Bestimmung in Asphaltpulvern u. Asphaltsteinen 434.  
 Black varnish 222, 291.  
 Blätter, Untersuchung 732.  
 Blasenteer 425.  
 Blaugas, Zusammensetzung 26.  
 Blausäure, Destillationsvorrichtung nach Witzeck 147.  
 — Nachweis u. Bestimmung in Bittermandelöl 792.  
 Bleibestimmung in Citronen-, Milch- u. Weinsäure 1184.  
 — in Weinsäure 1179.  
 — nach dem englischen Arzneibuch 1183.  
 Bleilinoleate als Sikkative 637.  
 Bleiseifen als Sikkative 637.  
 Bleizucker als Sikkative 637.  
 Blüten 736.  
 Bohnerwachs, Prüfung 698.  
 Bohröle 450, 522.  
 Bohrölersatzstoffe 526.  
 Bohrpasten 524.  
 Bolegische wasserlösliche Öle 523.  
 Bolus alba für innerlichen Gebrauch 913.  
 Borneocampher 812.  
 Borneol 812.  
 Bornylacetat 812.  
 Borsäure-Bestimmung in Seifen 677.  
 Borsäure-Nachweis in Speisefetten 621.  
 Borsäure zur Ammoniakbestimmung 162.  
 Bouga ults Reagens 995.  
 Bougie décimale 390.  
 Brassicasterin, optisches Drehungsvermögen 553.  
 Braunkalk 1110.  
 Braunkohle, Untersuchung auf Montanwachsgehalt 304.  
 Braunkohle, Untersuchung auf Teergehalt 300.  
 — s. a. Kohle.  
 Braunkohlengas, Zusammensetzung 26.  
 Braunkohlenschwelteer, Unterscheidung von Braunkohlenurteer und Steinkohlenteeren 315.  
 Braunkohlenteer siehe auch Teer.  
 — Analysenresultate einiger Schwelteere 309.  
 — Prüfung der Destillationsprodukte 307.  
 — Prüfung des Paraffins 316.  
 — Unterschied von Holzteer 425.  
 — Untersuchung 305.  
 Braunkohlenteerasphalt, Untersuchung 314.  
 Braunkohlenteerdestillate, Kreosotbestimmung 307.  
 — Prüfung der Paraffinmasse 308.  
 Braunkohlenteerindustrie 300.  
 Braunkohlenteeröle. Asphaltgehalt 313.  
 — Flammpunkt, Heizwert u. Viscosität 311.  
 — Jodzahl 312, 503.  
 — Leuchtkraft 312.  
 — mittlere Molekulargewichte 340.  
 — Nachweis in Erdölprodukten 503.  
 — Prüfung, ob chemisch behandelt 313.  
 — Schwefelbestimmung 312.  
 — spez. Wärme 312.  
 — Unterscheidung v. Erdöl- u. Steinkohlenteerölen 313.  
 — Untersuchung 311.  
 — Verbrennungswärme 367.  
 — Vergasungswert 312.  
 Braunkohlenteerpech 314.  
 — neben Natur- u. Erdöl-asphalt 429.  
 — Unterschied v. Steinkohlenteerpech 429.  
 — Verseifungszahl 423.  
 Braunkohlenurteer, Unterscheidung v. Braun-

- kohlenschwelteer und Steinkohlenteer 315.  
 Brechnußtinktur 775.  
 Brechpunkt v. Pechen 295.  
 Brechungsexponent wässriger Glycerinlösungen 693.  
 Brechungskoeffizient von Schmierölen 486.  
 Brechungsvermögen von Fetten u. Ölen, Werte 609.  
 Brechweinstein 1180.  
 Brechwurzel 746.  
 Brennpunkt v. Schmierölen 485.  
 Brennstoff, fester für die Gasfabrikation 4.  
 Brenzcatechin 850.  
 Brikkettpech 220, 292.  
 Brillantgrün 977.  
 Brom als Absorptionsmittel für Gase 29.  
 Bromalin 1002.  
 Bromelia 817.  
 Bromhydrochinon 851.  
 Bromipin 1003.  
 Brommethyl 880.  
 Bromoform 1004.  
 Brompräparate, pharmazeutische 1001.  
 Bromprobe zur Bestimmung der Olefine in Carburierölen 25.  
 Bromstyrol 812.  
 Bromtitration bei Handelsbenzolen 239.  
 Bromtitrationsmethode zur Untersuchung von Leichtöl 210.  
 Bromural 1004.  
 Bromzahl bei Handelsbenzolen 239.  
 — von Terpentinöl, Bestimmung 372.  
 Brucin 923.  
 — Nachweis in Strychninrat 967.  
 Bucheckernöl, Kennzahlen 609.  
 Buchenholzteer 426.  
 Buchenholzteeröle 503.  
 Bügelmethode zur Ermittlung der Oberflächenspannung 469.  
 Bulbus Scillae 748.  
 Bunte-Bürette 47.  
 Burstynsche Säuregrade von Fetten und Ölen 561.  
 Butanonverfahren z. Bestimmung des Reinparaffins in Paraffinmassen 408.  
 Butter, Untersuchung 622.  
 Butterfett, Kennzahlen 615.  
 — Viscosität 555.  
 Butterrefraktometer von Zeiß 548.  
 Buttersäure, Nachweis 588.  
 — normal 872.  
 Buttersäureäthylester 873.  
 Buttersäureamylester 874.  
 Buttersäurebakterien 1192.  
 Butylcarbinol, sekundäres 832.  
 Caffein s. Coffein 947.  
 Cajeputöl 794.  
 Calcium hypophosphoratum 1143.  
 Calciumacetat 1110.  
 Calciumcitrat, Analyse 1186.  
 Calciumhypophosphit 1143.  
 Calciumtartrat, Weinsäurebestimmung 1178.  
 Calmusöl 794.  
 Campher 812.  
 Campheröle 794.  
 Canangaöl 794.  
 Capillaranalyse 1313.  
 — von Kolloiden 1300.  
 Capillare nach Ubbelohde 465.  
 Capillarimeter nach v. Dallwitz-Wegener 470.  
 Capillarisieren zur Beobachtung des Fortschritts der Dialyse 1284.  
 Capillarviscosimeter 455, 464.  
 — von Ubbelohde-Holde 380.  
 Capillarzähigkeitsmesser von Ubbelohde-Holde 465.  
 Capita Papaveris 738.  
 Carbamid 877.  
 Carbazolbestimmung 256.  
 Carbazolnachweis in Anthracen 256.  
 Carbene 416.  
 Carbo animalis 912.  
 Carbolinum 286.  
 Carbolöl, Eigenschaften, Bestandteile u. Untersuchung 215.  
 Carbolsäure, Handels-259.  
 — — rohe 218.  
 — — rohe, Untersuchung 265.  
 — rohe, englische 260.  
 — verflüssigte 260.  
 — verflüssigte, Unterscheidung von flüssiger — 268.  
 — 100 proz., flüssig 260.  
 Carboneum dichloratum 836.  
 — trichloratum 835.  
 Carbonylzahl 703.  
 — von Harzen, Balsamen und Gummiharzen 711.  
 Carbüre in Leuchtpetroleum 388.  
 Carburieröl für kalte Aufbesserung von Leuchtgas 24.  
 Carburieröle, olefinhaltige 24.  
 Carburin zur Carburierung von Leuchtgas 24.  
 Carcel, Umrechnung auf internationale Kerze 390.  
 Carcel-Lampe 123.  
 Cardamomenöl 794.  
 Carvol 813.  
 Carvon 813.  
 Cascara-Sagrada-Rinde 742.  
 Cascarillarinde 738.  
 Casein 1095.  
 Caseinbestimmung in Butter 622.  
 Caseinsilber 1062.  
 Cassiakölbchen 784.  
 Cassiaöl 794.  
 Catechu Gambir 723.  
 Catechu Pegu 723.  
 Cedernholzöl 795.  
 Cephaelin in Emetin 938.  
 Cer, Nachweis in Thoriumnitrat 135.  
 Cera flava, Prüfung 696.  
 Ceresin 441.  
 — Bestimmung in Fetten 602.  
 — in Mineralschmierölen 506.  
 — Nachweis von Paraffin 442.  
 — refraktometrische Prüfung 442.

- Ceresinkerzen 664.  
 Chamberlandfilter 1295.  
 Charitschkoffsche  
 Probe z. Nachweis von  
 Naphthensäuren 526.  
 Charta exploratoria 768.  
 — sinapisata 768.  
 Le Chateliers Pyro-  
 meter 9.  
 Chaulmoograöl, optisches  
 Drehungsvermögen 552  
 Chemische Präparate  
 820.  
 Chemisch-technische Aus-  
 drücke, Abkürzungen  
 326.  
 Chenopodiumöl 806.  
 Chinarinde 739.  
 Chineonal 1070.  
 Chinidin, Nachweis in  
 Chinin 927.  
 Chinidinsulfat 931.  
 Chinin, Prüfung auf frem-  
 de Chinaalkaloide 926.  
 Chininhydrochlorid 927.  
 Chininsulfat 925.  
 Chinolinbasen 276.  
 Chinolingelb als Entschei-  
 nungsmittel 405.  
 Chlor-Bestimmung in  
 Kautschukwaren 1223.  
 Chloräthyl 1085.  
 Chloralhydrat 1097.  
 Chloralhydrat-Antipyrin  
 986.  
 Chloratlösung, aktivierte  
 zur Adsorption von  
 Wasserstoff 34.  
 Chlorhydrochinon 852.  
 Chloromethyl 881.  
 Chloroform 1099.  
 — Oberflächenspannung  
 469.  
 Chloromorphid, Nachweis  
 in Apomorphin 916.  
 Chlorschwefel s. Schwefel-  
 chlorür.  
 Chlorzink-Absorptions-  
 kohle 71.  
 Cholesterin, Nachweis 599.  
 — optisches Drehungs-  
 vermögen 553.  
 — Unterscheidung von  
 Phytosterin 600.  
 Cholestolreaktion nach  
 Liebermann 1128.  
 Choleval 1062.  
 Chondringenreaktion  
 1118.  
 Chymosin 1007.  
 Cinchonidin, Nachweis in  
 Chinin 926.  
 Cinchonidinsulfat 933.  
 Cinchoninsulfat 932.  
 Cineol 813.  
 Cineolbestimmung in Eu-  
 calyptusölen 796.  
 Cinnameinbestimmung  
 710.  
 Cinnamylcinnamat 819.  
 Citral 813.  
 Citralbestimmung in Ci-  
 tronöl 795.  
 Citronellal 813.  
 Citronellaldehyd 813.  
 Citronellöl 795.  
 Citronellol 813.  
 Citronenöl 795.  
 Citronensäure 1103.  
 — Arsenbestimmung  
 1183.  
 — Bestimmung 1186.  
 — Bleibestimmung 1184.  
 — Unterscheidung und  
 Trennung von Wein-  
 säure 1188.  
 Citronensäurefabrikation  
 1185.  
 Citronensäuretriäthyl-  
 ester, Nachweis in  
 ätherischen Ölen 788.  
 Citronensaft, Analyse  
 1187.  
 Clupanodonsäurebestim-  
 mung 593.  
 Cocain 934.  
 — Bestimmung in Folia  
 Coca 733.  
 — Nachweis von An-  
 ästhesin 936.  
 — Unterscheidung von  
 Aconitin 915.  
 — Unterscheidung von  
 Eucaïn  $\alpha$  und  $\beta$  936.  
 — Unterscheidung v. Stov-  
 vain, Nirvanin, Alynin,  
 Holocain u. Novocain  
 936.  
 — Unterscheidung von  
 Tropococain 935.  
 — Unterscheidung von  
 Yohimbin 975.  
 Cocainhydrochlorid 934.  
 Cocosöle 606.  
 Codein 944.  
 — Unterscheidung von  
 Morphin 945.  
 Codeinphosphat 945.  
 Coffein 947.  
 Coffein, Bestimmung in  
 Colanüssen 742.  
 — Unterscheidung von  
 Theobromin 947, 969.  
 — Unterscheidung von  
 Theophyllin 973.  
 Coffein-Natriumbenzoat  
 948.  
 Coffein-Natriumsalicylat  
 948.  
 Cola-Fluidextrakt, Alka-  
 loidbestimmung 770.  
 Colanüsse 742.  
 Colchicin 949.  
 Colla Piscium 724.  
 Collargol 1063.  
 Collempлаstra 769.  
 Colorimeter nach Lu-  
 dolph 377.  
 — nach Stammer 377.  
 — nach Hellige 379.  
 — nach Wilson 377.  
 — nach Saybolt 379.  
 Colzaöl 412.  
 Compteur de poche von  
 Giroud 129.  
 Conchininsulfat 931.  
 Condurangorinde 741.  
 Coniferin 1026.  
 Coniin 950.  
 Coniïnhydrobromid 951.  
 Copaivabalsamöl 796.  
 Copaivaöl, ostindisches  
 798.  
 Corianderöl 796.  
 Cortices 738.  
 Cortex Cascarae Sagradae  
 742.  
 — Cascarillae 739.  
 — Chinae 739.  
 — Cinnamomi 741.  
 — Condurango 741.  
 — Frangulae 741.  
 — Rhamni Purshianae  
 742.  
 Corynin 974.  
 Cremor tartari 1180.  
 Creolin 1165.  
 Creosotöl, Untersuchung  
 280.  
 Cresilol 1168.  
 Cresolum crudum D. A.  
 B. IV. 260.  
 — — D. A. B. IV. Un-  
 tersuchung 272.  
 — — D. A. B. V. 261.  
 — — D. A. B. V. Unter-  
 suchung 273.  
 Crismerzahl von Fetten  
 Ölen 557.

- Crotonöl, Kennzahlen 609.  
 Crystallose 862.  
 Cumarin 813.  
 Cumaronharz, Farbe, Härte u. Konsistenz 244.  
 — Bestimmung des Gehaltes an Phenolnatron 246.  
 — Nachweis von Beimenungen 247.  
 — Unterscheidung von Pech, Bakelit usw. 248.  
 — Wasserdampfdestillation 245.  
 Cumaronharzrückstände 245.  
 Cumol, Siedegrenzen 227.  
 Cupreinderivate 928.  
 Curcumapapier 768.  
 Cyanbestimmung in Cyanschlamme 152.  
 — in gebrauchter Gasreinigungsmasse 144.  
 — in Leuchtgas 97.  
 — neben Cyanwasserstoff in Leuchtgas 99.  
 — nach Feld in gebrauchter Gasreinigungsmasse 146.  
 Cyannachweis in Leuchtgas 98.  
 Cyanschlamme 151.  
 Cyanwasserstoff s. a. Blausäure.  
 — Bestimmung neben Cyan in Leuchtgas 99.  
 — in Leuchtgas 98.  
 Cyanwasserstoffsäure, Bestimmung in Gaswasser 168.  
 Cyclohexanol 838.  
 Cyllin 1165.  
 Cypressenöl 796.  
 Dachlack 288.  
 Dämpfe adsorbieren durch Gele 1312.  
 Dammar, Kennzahlen 643.  
 Dammarharz, Grenzwerte u. Anforderungen 717.  
 Dampfdruck, Bestimmung von Benzin 365.  
 Dampfturbinenöle 448.  
 Dampfzylinderöle 447.  
 — Angriffsvermögen auf Metalle 493.  
 — Emulgierprobe 495.  
 — Konsistenzprüfung 452.  
 Decrolin 889.  
 Degras 648.  
 Degrasbildner 649.  
 Degrasextrakt 649.  
 Degrassorten Kennzahlen 649.  
 Dehnungsmesser Martens-Schopper für Weichgummi 1260.  
 Dekahydronaphthalin 837.  
 Dekalin 361, 837.  
 Dermatol 1073, 1075.  
 Desinfektionsmittel 1146.  
 — in Seifen 679.  
 Destillatfettsäuren 657.  
 Destillationsapparat für ErdölenachFrank 342.  
 — nach Allen und Jacobs 348.  
 — nach Engler, Ubbelohde-Holde 345.  
 Destillationsaufsatz nach Le Bel-Henninger 371.  
 Destillationsprobe b. Gasölen 24.  
 Destillationsrückstände, teer- u. pechartige 415.  
 — teer- u. pechartige, Bestimmung v. Paraffin 422.  
 — teer- u. pechartige, chemische Prüfungen 421.  
 — teer- und pechartige, Duktilität 420.  
 Destillationsvorrichtung f. Blausäure n. Witzeck 147.  
 — nach Bueb für Waschöl 153.  
 Dextrinbestimmung in Seifen 678.  
 Dextrose 894.  
 Diacetylmorphinhydrochlorid 955.  
 Diäthylbarbitursäure 1065.  
 Dialyse 1278, 1281.  
 Dialysatoren 1281.  
 Diamantfuchsin I. 978.  
 Diaminblau 3 B 983.  
 Diaminophenolchlorhydrat 853.  
 Diaphanometer nach König 1302.  
 Diaspirin 1055.  
 Diastase 1008.  
 — absolut 1008.  
 Diazobenzolchloridreaktion zur Unterscheidung von Pechen 295, 297.  
 Diazobenzolreaktion auf Phenole 502.  
 Diazobenzolsulfosäure z. Nachweis von Teerbestandteilen in Leuchtgas 103.  
 Diazoprobe zum Nachweis von Braunkohlenteerpech 430.  
 — zum Nachweis von Kreosot in Putzölen 393.  
 Dibrombehensaures Calcium 1005.  
 Dichloräthan (1, 2) 834.  
 Dichloräthylen 835.  
 Dicköl 632.  
 Didym, Nachweis in Thoriumnitrat 135.  
 Dieselmotorenöl 285.  
 — Anforderungen 398.  
 Differentialmanometer v. König 10.  
 Differenzmethode von Bömer z. Unterscheidung des Schweineschmalzes von Rindertalg 598.  
 Diffusion, fraktionierte in Gallerten 1278.  
 Diffusionsanalyse v. Kolloidlösungen 1278.  
 Digitaligenin 1028.  
 Digitalin 1027.  
 — germanicum 1028.  
 — Nativelle 1029.  
 — Schriedeberg 1028.  
 — verum 1028.  
 Digitaline française 1029.  
 Digitoninmethode zur Bestimmung der Sterine 599.  
 Digitoxin 1029.  
 — Bestimmung in Folia Digitalis 734.  
 Diglyceride in Fetten 597.  
 Dihydroxycodeinonhydrochlorid 956.  
 Dijoddithymol 1034.  
 Dijodhydroxypropan 1038.  
 Dilatometer n. Holde 335.  
 Dillöl 796.  
 Dimethylamidoantipyrin 988.  
 Dimethylarsinsäure 993.  
 Dimethylarsinsaures Natrium 993.  
 Dimethylketon 820.

- Dimethylsulfat zur Trennung der aromatischen von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen 356.  
 — zur Unterscheidung d. Steinkohlenteeröle von Mineralölen 503.  
 — zur Unterscheidung v. Benzolen u. Benzinen 240.  
 Dinitrobenzol, Titration mit Zinnchlorür 75.  
 Diogen 845.  
 Diogenal 1069.  
 Dionin 954.  
 Dioxydiamidoarsenobenzoldichlorhydrat 996.  
 Diphenyläther 814.  
 Diphenyloxyd 814.  
 Diplosal 1056.  
 Dipropylbarbitursäure 1068.  
 Dispersion von Fetten u. Ölen 548, 551.  
 Docht von Kerzen, Prüfung 322.  
 Dochtbeize v. Kerzen 666.  
 Dolezalek-Holdes Durchströmungsapparat zur Aufladung von Benzin 369.  
 Dorschleberöl 613.  
 Drachenblut zum Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe 369.  
 Dracorubinpapier 240.  
 — zum Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe 370.  
 Dracorubinprobe 240.  
 Drehschmidts Methode zur Analyse von Gasen 54.  
 —sche Waschflasche 99.  
 —sches Winkelphotometer 130.  
 Drehungsvermögen, optisches, Bestimmung von ätherischen Ölen 779.  
 — von Fetten u. Ölen 551.  
 Dreikugelaufsatz von Le Bel-Henninger 371.  
 Drogen 722  
 Druckregler m. Rückschlagventil 465.  
 Duktilität von Asphalten usw. 420.  
 Duktilität von Pechen 295.  
 Duktilometer 295, 420.  
 Dulcin 867.  
 — Nachweis neben Saccharin 867.  
 — Unterscheidung von Saccharin 867.  
 Dulong'sche Formel zur Heizwertberechnung 4.  
 Duotal 1122.  
 Dynamit-Glycerin 689.  
 Dynamoöle 447.  
 Ebonit 1205.  
 Echtazogranat 981.  
 Edle a n u -Verfahren zur Trennung von Kohlenwasserstoffen 356.  
 Edeltannenöl 797.  
 Edinol 847.  
 Effektzahl von Gasöl 22, 395.  
 Eieröl, Kennzahlen 613.  
 Eikonogen 846.  
 Eisen, hergestellt durch Reduktion mit Wasserstoff 1104.  
 Eisenbahnwagen-Schmieröle 447.  
 Eisenchlorid als Indikator zur titrimetrischen Bestimmung von Pyridinbasen 279.  
 Eisenchlorid-Antipyrin 986.  
 Eisenlack 291.  
 Eisenpräparate, pharmazeutische 756.  
 Eisessig s. Essigsäure.  
 Eismaschinenschmieröle 447.  
 Eissalmiak 173.  
 Eiweiß, Nachweis in Seifen 678.  
 Eiweißkörper aussalzen 1299.  
 Eiweißsubstanz, Bestimmung in Rohkautschuk 1204.  
 Elaidinreaktion nach Poutet 606.  
 Elaine, Untersuchung 659.  
 Elastizitätsprüfer nach Schob für Gummiwaren 1261.  
 Elaylchlorid 834.  
 Elektrische Erregbarkeit von Benzin 367.  
 Elektrophorese 1295.  
 Elementaranalyse v. Kohlen 12.  
 Emetinbestimmung in Radix Ipecacuanhae 746.  
 Emetinhydrochlorid 937.  
 Emplastra 751, 769.  
 Emulgierprobe von Schmierölen 495.  
 Emulsoide 1271, 1297.  
 Englergrade 455.  
 — für Viscosität, Umrechnung in absolute Zähigkeit 454.  
 — Umrechnung der auf anderen Viscosimetern bestimmten Zähigkeiten auf — 461.  
 Englerkolben 345.  
 Englersches Viskosimeter 455.  
 Entnahme von Solen 1273.  
 Entscheidungsmittel für Mineralöle 405.  
 — für Schmieröle 451.  
 Enzianwurzel 746.  
 Enzyme 1006.  
 Epichlorhydrin als Harzlösungsmittel 1229.  
 Eradit B 888.  
 Eradit C 889.  
 Erdgas, Analyse nach dem Kondensationsverfahren 65.  
 Erdharz, Analysenresultate 325.  
 Erdnußöl, Bestimmung d. Arachinsäure 592.  
 Erdöl 327.  
 — aromatische u. ungesättigte Kohlenwasserstoffe 355.  
 — Asphaltgehalt 349.  
 — Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl usw. 342.  
 — Ausdehnungskoeffizient 335.  
 — Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Hess 358.  
 — Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 358.  
 — Bestimmung des Paraffingehaltes für zollamtliche Zwecke 352.

- Erdöl, Bestimmung des Wassergehaltes 340.  
 — Bestimmung von Paraffin nach Scheller 353.  
 — Bestimmung von Paraffin nach Schwartz und v. Huber 354.  
 — chemische Zusammensetzung 328.  
 — Destillationsapparatur nach Frank 342.  
 — Entflammbarkeit 349.  
 — Schwefelgehalt 359.  
 — spez. Gewicht 330.  
 — spez. Wärme 337.  
 — Unterscheidung von Braunkohlenteer- und Steinkohlenteerölen 313.  
 Erdölaspphalt 415.  
 Erdöldestillate, Verdampfungswärme 338.  
 Erdölpech 415.  
 — Nachw. fremd. Teere, Peche, Asphalte u. Harze 422.  
 — Nachweis von Holzteerprodukten 425.  
 — Nachweis von Naturasphalt 430.  
 — Nachweis in Steinkohlenteerpech 298.  
 — Nachweis von Steinkohlenteerpech 428.  
 — Säurezahl nach Marcusson 430.  
 — Schwefelgehalt 431.  
 — Verseifungszahl 423.  
 Erdölprodukte, Nachweis von Braunkohlenteerölen 503.  
 Erdölrückstände, Unterscheidung von Pechen 297.  
 Erdölverarbeitung, Abfälle 435.  
 Erdwachs 440.  
 Erstarrungseigenschaften von Schmierölen 474.  
 Erstarrungspunkt ätherischer Öle 780.  
 — von Fetten 543.  
 Eschweigerseifen 667.  
 Esdragonöle 796.  
 Espenteer 427.  
 Essence 361.  
 Essence de Bois de Rose femelle 799.  
 Essigäther 1118.  
 Essigsäure 1105.  
 Essigsäure, Arsenbestimmung 1183.  
 — Bestimmung v. Ameisensäure 1108.  
 — Erstarrungspunkte v. Essigsäurelösungen in Wasser 1106.  
 — spez. Gewichte von Essigsäurelösungen in Wasser 1106.  
 — zur Bestimmung der Jodzahl nach Wijs 1109.  
 Essigsäureäthylester 1118.  
 Essigsäureanhydrid 875.  
 Essigsäureisoamylester 1114.  
 Essigsäuremethylester 1115.  
 — als Acetonersatz 827.  
 Ester, Berechnung d. Molekulargewichtes aus d. Verseifungszahl 563.  
 — Bestimmung in ätherischen Ölen 781.  
 — der Essigsäure 1113.  
 —, deren Säuren m. Wasserdampf nicht flüchtig sind, Bestimmung in ätherischen Ölen 788.  
 Estersäuren in Coniferenwachsen 597.  
 Esterzahl 703.  
 — innere 566.  
 — von Fetten, Ölen und Wachsen 565.  
 — von Harzen, Balsamen u. Gummiharzen 706.  
 — von Pechen 297.  
 Estolide 565, 597.  
 — Esterzahlen 653.  
 Eucain 1078.  
 — Unterscheidung von Cocain 937.  
 Eucalyptol 813.  
 Eucalyptusöle 796.  
 Eucupin 929.  
 Eugenol 814.  
 — Bestimmung in Nelkenöl 799.  
 Eugenolmethyläther 814.  
 Eukodal 956.  
 Explosionsbereich für verschiedene Gas-Luft-Mischungen 366.  
 Explosionscalorimeter 119.  
 Explosionspipette nach Pfeiffer 38.  
 Extracta 752.  
 — fluida 755, 770.  
 Extracta spissa et sicca 771.  
 Extrakte 752.  
 — dicke und getrocknete 771.  
 Extraktionsapparat nach Graefe 304.  
 — nach Soxhlet 618.  
 — nach Soxhlet-Lewkowitsch 619.  
 Extraktionsmehle 617.  
 Extractum Aconiti, Alkaloidbestimmung 772.  
 Extractum Belladonnae, Alkaloidbestimmung 772.  
 — Colae fluid., Alkaloidbestimmung 770.  
 — Ferri pomati 773.  
 — Hydrastis canad. fluid. Alkaloidbestimmung 771.  
 — Hyoscyami, Alkaloidbestimmung 772.  
 — Opii, Alkaloidbestimmung 772.  
 — Strychni, Alkaloidbestimmung 772.  
 Faktis 650.  
 — weißer und brauner 1209.  
 — Bestimmung in Kautschukwaren 1226.  
 — Bestimmung in unvulkanisierten Mischungen 1227.  
 Faraday-Tyndall-Kegel 1301.  
 Farbmesser für Schmieröle 451.  
 Farnwurzel 747.  
 Faulbaumrinde 741.  
 Fawestol 1168.  
 Feinseifen 667.  
 Feinsprit 827.  
 Felds Methode zur Cyanbestimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse 146.  
 Fenchel 738.  
 Fenchelöl 797.  
 Fenchon 814.  
 Fermente 1006.  
 Ferripyryn 986.  
 Ferrocyanbestimmung in Cyanschlamm 152.  
 Ferrocyanwasserstoffsäure, Bestimmung in Gaswasser 168.

- Ferrumhydrogenio reductum 1104.  
 Fettbestimmung in Ölsaaten u. dgl. 618.  
 Fettalkohole in Fetten u. Ölen 601.  
 Fette 529.  
 — Abscheiden der Fettsäuren 531.  
 — Acetylzahl 567.  
 — Acetylzahlen 609.  
 — Äthylester 598.  
 — Bestimmung d. freien Fettsäuren 581.  
 — Bestimmung der Gesamtfettsäuren 585.  
 — Bestimmung d. Stearinsäure 591.  
 — Bestimmung des Glyceringehaltes 581.  
 — Bestimmung des Neutralfettgehaltes 581.  
 — Bestimmung des Reinfettes 538.  
 — Bestimmung des spez. Gewichtes 540.  
 — Bestimmung des Unverseifbaren 584.  
 — Bestimmung von Alkaliseifen 536.  
 — Bestimmung v. Harzsäuren 535.  
 — Bestimmung von Wasser 534.  
 — Bewertung 539.  
 — der Cocosölgruppe 606.  
 — die wichtigsten Bestandteile des Unverseifbaren 604.  
 — „Differenzmethode“ oder Wiener-Methode 539.  
 — Dispersion 548.  
 — Einteilung in Gruppen 605.  
 — Erstarrungspunkt 543.  
 — Erstarrungspunkte 609.  
 — Esterzahl 565.  
 — Fettalkohole 601.  
 — gehärtete 626.  
 — Glycerid-Esterzahl 598.  
 — Hehnerzahl 566.  
 — Hehnerzahlen 609.  
 — Hexabromidzahl 579.  
 — Hydroxylzahl 570.  
 — innere Esterzahl 566.  
 — Jodzahl 575.  
 — Jodzahlen 609.  
 Fette, Kennzahlen 609.  
 — Kohlenwasserstoffe 602.  
 — konsistente 511.  
 — kritische Lösungstemperatur 556.  
 — Lichtbrechungsvermögen 548.  
 — Löslichkeit 555.  
 — Nachweis einzelner Triglyceride 598.  
 — Naphthensäuren 535.  
 — optisches Drehungsvermögen 551.  
 — Oxyfettsäuren 595.  
 — Polenskezahl 573.  
 — Probenahme 530.  
 — Refraktionswerte 609.  
 — Reichert - Meißl-Zahl 571.  
 — Reichert - Meißl-Zahlen 609.  
 — Säuregrade 561.  
 — Säurezahl 558.  
 — Säurezahlen 609.  
 — Schmelzpunkt 542.  
 — Schmelzpunkte 609.  
 — spez. Gewichte 609.  
 — Sterine, Nachweis und Bestimmung 599.  
 — Steringehalt 601.  
 — tierische, Unterscheidung von Pflanzenfetten 605.  
 — Trübstoffe 535.  
 — Umestern 532.  
 — Unterscheidung der Trane von anderen Fetten 606.  
 — Untersuchung der Fettsäuren 586.  
 — Untersuchung d. Neutralfettes 597.  
 — Untersuchung des Unverseifbaren 599.  
 — Unverseifbares, Werte 609.  
 — Verflüchtungsverlust 533.  
 — Verseifungszahl 561.  
 — Verseifungszahlen 609.  
 — Viscosität 553.  
 Fettfleckprobe bei Schmiermitteln 452.  
 Fettindustrie 617.  
 Fettpech 661.  
 — Erkennung in Erdölpechen 422.  
 — Verseifungszahl 423.  
 Fettsäuren, Acetylzahlen einiger Oxyfettsäuren 570.  
 — Berechnung des Molekulargewichtes aus der Säurezahl 559.  
 — Bestimmung als Bleisalze 586.  
 — Bestimmung der flüchtigen — 587.  
 — Bestimmung d. freien Fettsäuren in Fetten u. Ölen 581.  
 — Bestimmung der Oxyfettsäuren 595.  
 — Bestimmung einzelner Säuren 591.  
 — Destillat- — 657.  
 — Erstarrungspunkte 610.  
 — Jodzahlen 610.  
 — Kennzahlen 610.  
 — kritische Lösungstemperatur 556.  
 — Neutralisationszahlen 560, 610.  
 — polymerisierte Säuren 596.  
 — Refraktionswerte 610.  
 — Saponifikat- 657.  
 — Schmelzpunkte 610.  
 — spez. Gewichte 610.  
 — technische Untersuchung 656.  
 — Trennung der gesättigten von den ungesättigten 589.  
 — Trennung der gesättigten — voneinander 590.  
 — Trennung der ungesättigten — voneinander 592.  
 — Trennung über d. Bleisalze 588.  
 — Trennung über d. Kalisalze 589.  
 — Überführung in Polyoxyfettsäuren 592.  
 — Unterscheidung von Naphthensäuren 489.  
 — Untersuchung der — 586.  
 Fichtennadelöle 797.  
 Filtrationsmethode z. Bestimmung der Acetylzahl 568.  
 Fingerhutblätter 734.  
 Fingerhutblättertinktur, Digitoxinbestimmung 775.

- Finkeners Schmelzpunktsbestimmungsapparat 545.  
 — Untersuchung 632.  
 Firnis, gebrannter 632.  
 — Untersuchung 638.  
 Firnisse, Kennzahlen 632.  
 — Öl- 634.  
 — sikkativfreie 635.  
 Fischers Aluminiumschwelapparat 302.  
 Fischöle, Kennzahlen 613.  
 Flammenmesser, optischer nach Krüß 124.  
 Flammpunkt-Bestimmung im Apparat von Pensky-Martens 480.  
 — im offenen Tiegel nach Marcusson 482.  
 — nach den Lieferbedingungen d. Eisenbahnbehörden 482.  
 Flammpunkt, Unterschiede zwischen Flammpunkten im offenen Tiegel u. im Penskyapparat 484.  
 — von Erdölen 349.  
 — von Gasölen 24.  
 — von Petroleum 380.  
 — von Schmierölen 480.  
 Flammpunkte einig. Benzine u. anderer Flüssigkeiten 364.  
 Flavin 982.  
 Flieberbeeren 738.  
 Fließtest von Teeren und Pechen 417.  
 Flimmerphotometer 126.  
 Flores 736.  
 — Arnicae 737.  
 — Chamomillae 737.  
 — Papaveris Rhoeados 737.  
 — Rosae 737.  
 Fluidextrakte 755, 770.  
 Fluor, Nachweis in Speisefetten 621.  
 Fluoreszenzkegel, Unterscheidung von Faraday-Tyndall-Kegelel 1301.  
 Folia Belladonnae 733.  
 — Coca 733.  
 — Digitalis 734.  
 — Hyocyami 736.  
 — Sennae Alexandr. 736.  
 — Stramonii 736.  
 — Trifolii fibrin. 736.  
 — Untersuchung 732.  
 — Uvae Ursi 736.  
 Formaldehyd 1146.  
 — Bestimmungsmethoden 1148.  
 — Bestimmung in Formaldehydseifenlösungen 1157.  
 — Bestimmung von Methylalkohol in Formaldehydlösungen 1153.  
 Formaldehyd-Hydrosulfit 888.  
 — in Seifen 679.  
 — Nachweis in Speisefetten 621.  
 — -Natriumsulfoxylat 888.  
 — Polymerisationsprodukte 1133.  
 — -Seifenpräparate 1156.  
 Formalinpastillen, Gehaltsbestimmung 1134.  
 Formenöle 450.  
 Formolitreaktion bei Erdöl 355.  
 Formolitzahl 355.  
 Formolmethode zur Herstellung kolloider Goldlösung 1300.  
 Formosaprol 1156.  
 Fraktionierkolben nach Ladenburg 781.  
 Fraktionierte Destillation von ätherischen Ölen 781.  
 — Koagulation von Kolloiden 1299.  
 — Verbrennung von Gasgemischen 39.  
 Fresol 400.  
 Fructus Capsici 737.  
 — Foeniculi 738.  
 — Juniperi 738.  
 — Papaveris immaturi 738.  
 — Petroselini 738.  
 — Rhamni cartharticae 738.  
 — Sambuci 738.  
 — Untersuchung 737.  
 Früchte, Untersuchung 737.  
 Fuchsin 978.  
 Fuchsin-schweflige Säure 1108.  
 Füllstoffe für die Kautschukindustrie 1208.  
 Furfurol 833.  
 Fuselöl, Komarowsky'sche Reaktion 828, 832.  
 Fuselöl, Nachweis in Alkohol 828.  
 Fußbodenöle 404.  
 Gährungsamylalkohol 832.  
 Gänsefett, Kennzahlen 615.  
 Galbanum, Grenzwerte u. Anforderungen 720.  
 Galenische Präparate 722, 749.  
 Galgant 747.  
 Galläpfelgerbsäure 1140.  
 Gallerten, fraktionierte Diffusion in Gallerten 1278.  
 Gallussäure 876.  
 — Nachweis in Tannin 1141.  
 Gas-Luft-Mischungen, Explosionsbereich 366.  
 Gasanalyse, Kondensations- — 65.  
 — Methode von Drehschmidt 54.  
 — mittels der Bunte-Bürette 46.  
 — nach Jäger 57.  
 — nach Pfeiffer 59.  
 Gasanstaltsteer 186.  
 — s. a. Teere.  
 Gasasbeute von Kohlen 16.  
 Gas calorimeter „Union“ 119.  
 — von Junkers 113.  
 Gasdichteschreiber, selbsttätig aufzeichnender 112.  
 Gase adsorbieren durch Gele 1312.  
 — Absorptionsmittel 29.  
 — Absorptionspipetten 28.  
 — Analyse durch Verbrennung 34.  
 — Bestimmung durch Absorption 28.  
 — Entnahme und Versand von Proben 26.  
 — fraktionierte Verbrennung mittels Palladium 39.  
 — Löslichkeit in Wasser 45.  
 Gasfabrikation 1.  
 — s. a. Leuchtgas.  
 — Benzolwaschöl 155.  
 — Gasanalyse 25.  
 — Gasreinigungsmasse 137.

- Gasfabrikation, Gaswasser 158.  
 — Ofenbetrieb 4.  
 — Teer 156.  
 — Verbrennung im Retortenofen 6.  
 — Vergasungsstoffe 11.  
 — Waschöl 153.  
 Gasglühlicht 134.  
 — Leuchtkraft 129.  
 Gasinterferometer nach Löwe 1308.  
 Gaskohle, chemische Bewertung 11.  
 Gasöl für Ölgas 21.  
 Gasöle aus Rohpetroleum 394.  
 — Bestimmung des Vergasungswertes 395.  
 — Bestimmung v. Weichparaffin 23.  
 — Brennpunkt 24.  
 — Effektzahl 22, 395.  
 — Flammpunkt 24.  
 — Heizwert 22.  
 — Kreosotgehalt 23.  
 — Schwefelgehalt 23.  
 — spez. Gewicht 24.  
 — Wasserstoffgehalt 22.  
 Gasolin 361.  
 — zur Carburation von Leuchtgas 24.  
 Gasoline 361.  
 Gasreinigung 137.  
 Gasreinigungsmasse, frische 137.  
 — gebrauchte 141.  
 — gebrauchte, Ammoniakbestimmung 149.  
 — gebrauchte, Cyanbestimmung 144.  
 — gebrauchte, Rhodanbestimmung 149.  
 — gebrauchte, Schwefelbestimmung 142.  
 Gasvolumen, technisches, Umrechnungsformel 67.  
 Gaswasser 158.  
 — Bemessung des Kalkzusatzes 170.  
 — Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure 168.  
 — Bestimmung d. Ferricyanwasserstoffsäure 168.  
 — Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure 167.  
 — Bestimmung des Gesamtschwefels 167.  
 Gaswasser, Bestimmung von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat 166.  
 — Gesamtammoniak 161.  
 — Kohlendioxydbestimmung 165.  
 — konzentriertes u. vorgewärmtes 159.  
 — schwach gebundenes u. freies Ammoniak 160.  
 — vollständige Analyse 164.  
 Gaultheriaöl, künstliches 1053.  
 Geblasene Öle 645.  
 Gehärtete Öle 626.  
 Gelatina sterilisata Merck 1118.  
 Gelatine 1116.  
 Gel-Sol-Umwandlung 1315.  
 Gele 1271, 1312.  
 — Adsorptionsfähigkeit 1312.  
 — Bestimmung der adsorptiven Wirksamkeit 1312.  
 — Ermittlung des Feinbaues 1312.  
 — Hohlraumvolumen 1312.  
 — Peptisation 1315.  
 — Porosität 1312.  
 — Quellung 1314.  
 — Ultramikroskopie 1313.  
 Generatorgas, Zusammensetzung 26.  
 Generatorgase, Analyse 5.  
 — Entnahme von Gasproben 5.  
 Genußmilchsäure 1194.  
 Geraniol 814.  
 Geraniumöl 798.  
 — indisches oder türkisches 801.  
 Geranylacetat 814.  
 Gerbsäure 1140.  
 Gesamtverseifungszahl 703, 707.  
 Gespinnstfasern als Gele 1313.  
 Gintlsches Pyknometer 334.  
 Gleitöl 450, 522.  
 Glucin 868.  
 d-Glucose 894.  
 Glühkörperasche 137.  
 Glühlichtbrenner, Gasverbrauch 130.  
 Glühstrümpfe 134.  
 — Bestimmung der Gesamtmenge der Leuchterden 136.  
 Gluside 861.  
 Glusidum 861.  
 Glutinbestimmung in Hausenblase 726.  
 Glycerid-Esterzahl von Fetten 598.  
 Glyceride, kritische Lösungstemperatur 557.  
 Glycerin, Berechnung des Glyceringehaltes von Triglyceriden aus der Verseifungszahl 581.  
 — Bestimmung aus dem Brechungsvermögen 692.  
 — Bestimmung in Fetten und Ölen 581.  
 — Bestimmung in Seifen 677.  
 — Bestimmung nach der Acetinmethode 684.  
 — chemisch reines 690.  
 — chemisch reines, Prüfung auf Verunreinigungen 694.  
 — Dynamit- 689.  
 — Ersatzmittel 695.  
 — Gährungs-, Roh- 686.  
 — -Lösungen in Wasser, Brechungsexponenten 693.  
 — -Lösungen in Wasser, spez. Gewichte 691.  
 — Oberflächenspannung 469.  
 — Untersuchung 682.  
 Glycerinacetat, Nachweis in ätherischen Ölen 790.  
 Glycerinphosphorsäure 1118.  
 Glycerinphosphorsaures Calcium 1119.  
 — Kalium 1121.  
 — Natrium 1120.  
 Glykosal 1056.  
 Glykoside 1021.  
 Goldenbergsche Methode zur Bestimmung der Gesamtweinsäure in Rohweinstein usw. 1173.  
 Goldlösung für die Goldzahlbestimmung von Kolloiden 1300.  
 Goldschwefel für die Kautschukindustrie 1215.

- Goldschwefel, Bestimmung in Kautschukmischungen 1229.  
 Goldzahl von Kolloiden 1300.  
 — Bestimmung von Kolloiden 1300.  
 Gorlisamenöl, optisches Drehungsvermögen 552.  
 Graefes Extraktionsapparat 304.  
 Grahams Dialysator 1281.  
 Graphitmineralschmierölen 505.  
 — Untersuchung 519.  
 Graphitschmiermittel 519  
 — Unterscheidung v. kolloidalem u. nicht kolloidalem Graphit nach Karplus 521.  
 Graukalk 1110.  
 Grimaldische Farbreaktion 375.  
 — Reaktion zum Nachweis von Harzessenz 805.  
 Grubengas, Methanbestimmung 68.  
 Grudekoks 302.  
 Grüne Gutta 1249.  
 Grünöl 286.  
 Guajakharz, Grenzwerte u. Anforderungen 717.  
 Guajakol 1121.  
 Guajakolcarbonat 1122.  
 Gudron 415.  
 — Unterscheidung v. Destillations- u. Raffinationsgudron 436.  
 Gummi als Bedeckung v. Geweben 1268.  
 — als Isoliermaterial 1266.  
 Gummiharze, Grenzwerte u. Anforderungen 719.  
 — Untersuchung 699.  
 Gummimischungen f. Leitungsdrahte 1240.  
 Gummiprüfmaschine „Schopper-Dalén“ 1257.  
 Gummischuhe, Analysengang 1234.  
 Gummiwaren, vulkanisierte, Abschleifprobe 1264.  
 — vulkanisierte, Eindruckhärteprobe 1264.  
 Gummiwaren, vulkanisierte, mechanisch-technologische Prüfung 1253.  
 — vulkanisierte, Stoßelastizitätsprobe 1261.  
 — vulkanisierte, Streckelastizitätsprobe 1261.  
 — vulkanisierte, Zermürbungsprobe 1262.  
 — vulkanisierte, Zugversuche 1255.  
 Gummizahl 703, 707.  
 Gurjunbalsam, Grenzwerte u. Anforderungen 713.  
 Gurjunbalsamöl 798.  
 Gutta, grüne 1249.  
 Guttapercha 1248.  
 Hämoglobinmethode zur Bestimmung der Porenweite von Ultrafiltern 1289.  
 Härten von Stahl, Verwendung von Mineralölen zum — 450.  
 Härteöl 450, 518.  
 Härtungsmittel f. Kerzen 665.  
 Halbkernseifen 667.  
 Halphensche Reaktion zum Nachweis v. Baumwollsaamenöl 616.  
 Hammeltalg, Kennzahlen 615.  
 Handelsbenzole, Zusammensetzung 226.  
 — Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit 241.  
 — s. a. Benzol.  
 Hanföl, Kennzahlen 609.  
 Harnstoff 877.  
 Hartgummi 1205.  
 — Analysengang 1236.  
 Hartgummiprüfung 1265.  
 Hartgummiwaren, Bestimmung der nicht acetonlöslichen Harze 1228.  
 — Analysengang 1231.  
 Hartpech 220, 292.  
 Harzbestimmung in Guttapercha 1250.  
 Harz in Mineralschmierölen 489.  
 Harzalkohole, Untersuchung 711.  
 Harze, Bestimmung in Hartgummiwaren 1228.  
 Harze, Bestimmung in Kautschuk 1201.  
 — Grenzwerte u. Anforderungen 715.  
 — Nachweis in Erdölpechen 422.  
 — natürliche, Unterscheidung von Cumaronharz 248.  
 — Untersuchung 699.  
 Harzessenz, Nachweis in Terpentinöl 805.  
 — Nachweis in Tetrachlorkohlenstoff 375.  
 Harzester in Perubalsam, Bestimmung 710.  
 Harzkernseifen 667.  
 Harzöl, Bestimmung neben Mineralöl 603.  
 — Nachweis in Terpentinöl 375.  
 Harzöle, Bestimmung in Mineralöl 502.  
 — Brechungskoeffizient 486.  
 — Farbenreaktionen 500.  
 — in Mineralschmierölen 500.  
 — Konstanten 501.  
 — Nachweis in fetten Ölen 603.  
 — neben schwerem Mineralöl 501.  
 — optisches Drehungsvermögen 485.  
 Harzsäuren, Bestimmung in Fetten u. Ölen 535.  
 — Bestimmung in Seifen 673.  
 — Untersuchung 711.  
 Harzzahl 703, 707.  
 Hausenblase 724.  
 Hefner Einheit, Umrechnung auf internationale Kerze 390.  
 Hefnerkerze 124.  
 Hefnerzahl 566.  
 — geblassener Öle 645.  
 Hefnerzahlen von Fetten und Ölen 609.  
 Heizöle 399.  
 — Untersuchung 282.  
 — vom Bergbauamt der Ver. Staaten gestellte Anforderungen 400.  
 Heizwert des Leuchtgases 113.  
 — Formel von Dulong zur Berechnung des Heizwertes 4.

- Heizwert, oberer und unterer 115.  
 — praktischer 5.  
 — von Gasgemischen, Berechnung aus der Analyse 122.  
 — von Gasölen 22.  
 — von Petroleum 391.  
 Heizwertbestimmung von Koks 5.  
 Heizwertzahl der flüchtigen Bestandteile von Kohlen 18.  
 Heliotropin 814.  
 Herba Cardui benedicti 739  
 — Linariae 739  
 — Majoranae 739  
 — Millefolii 739.  
 Herbae 738.  
 Heroinhydrochlorid 955.  
 Herzfeldsche Reaktion zum Nachweis v. Kienöl 805.  
 Hexabromidzahl von Fetten und Ölen 579.  
 Hexachloräthan 835.  
 Hexahydrophenol 838.  
 Hexamethylentetramin 1122.  
 — -Äthylbromid 1002.  
 Hirschhornsalz s. Ammoncarbonat 179.  
 Hirschtalg, Kennzahlen 615.  
 Hochofenteer 188.  
 — s. a. Teere.  
 Höchster Anthracenprobe 253.  
 Holdes Meßkolben zur Abscheidung unsulfurierter Öle 428.  
 — Metallviscosimeter 461.  
 Holocain, Unterscheidung von Cocain 936.  
 Holzgeist 838.  
 Holzöl, Dispersion 551.  
 — Nachweis 608.  
 — polymerisiertes 633.  
 Holzteer, Technologisches über — 425.  
 Holzteere, Unterscheidg. verschiedener — durch Löslichkeit 427.  
 — Unterscheidung von Steinkohlen- u. Braunkohlenteer 425.  
 Holzteerpech, Unterscheidung von anderen Pechen 427.  
 Holzteerprodukte, Nachweis in Erdölpechen 425.  
 Homotropinhydrobromid 939.  
 Hordeninsulfat 940.  
 Hüblsche Jodlösung 575.  
 Hüblsche Verhältniszahl 696.  
 Hyacinthin 812.  
 Hydnocarpusöl, optisches, Drehungsvermögen 552  
 Hydrargyrum amidato-bichloratum 1045.  
 — bichloratum corrosivum 1046.  
 — chloratum 1047.  
 — cyanatum 1048.  
 — oxycyanatum 1049.  
 — oxydatum 1050.  
 — salicylicum 1043.  
 Hydrastinbestimmung in Hydrastisrhizom 748.  
 Hydrastin, Unterschied v. Aconitin 915.  
 Hydrastinhydrochlorid 941.  
 Hydrastininhydrochlorid 942.  
 Hydrastis-Fluidextrakt, Alkaloidbestimmung 771.  
 Hydrastisrhizom 748.  
 Hydrazinsulfat 878.  
 Hydrierte Naphthaline 837.  
 — Öle 626.  
 Hydrochinon 854.  
 Hydrosole 1271.  
 Hydrosulfit N. F. 889.  
 Hydrosulfitformaldehyd 888.  
 Hydrosulfitpräparate 888.  
 Hydroxylaminhydrochlorid 879.  
 Hydroxylzahl von Fetten, Ölen u. Wachsen 570.  
 Hyoscinehydrobromid 964.  
 Hyoscyamin 943.  
 — Bestimmung in Folia Hyoscyami 736.  
 — Unterscheidung von Atropin 944.  
 Hyoscyaminhydrobromid 944.  
 Hypnal 986.  
 Hypophosphite 1143.  
 Hyraldit 888.  
 — Spez. 889.  
 Hysterese, elastische bei Weichgummi 1258.  
 Ichthammon 439.  
 Ichthynat 439.  
 Ichthyocolla 724.  
 Ichthyol 438.  
 Ilhineysche Reaktion z. Nachweis von Holzöl 616.  
 Immediatanalyse auf Stickstoff in Leuchtgas 64.  
 — von Kohlen 16.  
 Immersionsultramikroskop nach Zsigmond y 1305.  
 Imprägnieröl 218.  
 — Untersuchung 280.  
 Indanthrenreaktion zum Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe 370  
 Indol 814.  
 Indopheninreaktion zum Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe 370.  
 Ingwer 748.  
 Innere Esterzahl 566.  
 Insektenwachs, Kennzahlen 615.  
 Interferometer für Kolloide 1307.  
 — von Rayleigh 1308.  
 — Wasser-, von Löwe 1307.  
 — zur Bestimmung von Methan in Grubengas 68.  
 Irisöl 798.  
 Isarol 439.  
 Isatinreaktion zum Nachweis von Thiophen 234.  
 Isoamylacetat 1114.  
 Isoamylalkohol 832.  
 Isoamylhydrocupreinbihydrochlorid 929.  
 Isobutylcarbinol 832.  
 Isocholesterin, optisches Drehungsvermögen 553.  
 Isoeugenol 815.  
 Isoeugenolmethyläther 815.  
 Isolationsmaterial f. elektrische Leitungen, Vorschriften für die Kontrolle u. Untersuchung 1240.  
 Isooctylhydrocupreinbihydrochlorid 930.  
 Isophthalsäure 892.  
 Isopropyl-m-Kresol 818.  
 Isosafrol 815.  
 Iseofe 651.

- Isothiocyanallyl, Bestimmung in Senföl 803.  
 Isovaleriansäure 1145.
- Jägers Kupferoxyd-Verbrennungsröhrchen** 43.  
**Jägersche Methode zur Analyse von Gasen** 56.  
**Japantalg, Säure-, Verseifungs- u. Verhältniszahl** 697.  
**Japanwachs, Kennzahlen** 611.  
**Jodabsorptionszahl von Hausenblase** 727.  
**Jodäthyl** 872.  
**Jodipin** 1033.  
**Jodival** 1036.  
**Jodmethyl** 881.  
**Jodoform** 1037.  
**Jodpräparate, pharmazeutische** 1034.  
**Jodsäure als Absorptionsmittel für Kohlenoxyd** 32.  
**Jodzahl, Berechnung der theoretischen** — 577.  
 — innere 592.  
 — von Fetten und Ölen 575.  
**Jodzahlen einiger Lackharze** 643.  
 — geblasener Öle 645.  
 — handelsüblicher Linnoxynsorten 647.  
 — reiner Degrassorten 649.  
 — von Fetten und Ölen 609.  
 — von Firnissen 632.  
**Jonon,  $\alpha$  und  $\beta$**  815.  
**Jothion** 1038.  
**Joulesches Gesetz z. Bestimmung der spez. Wärme** 337.  
**Junkers Gas calorimeter** 113.
- Kälteprüfer f. Schmieröle der Eisenbahnverwaltungen** 476.  
**Kälteprüfung v. Schmierölen** 475.  
**Kältetrichter für Paraffinfiltration** 353.  
**Kakaobutter, Kennzahlen** 611.  
**Kakodylsäure** 993.  
**Kaliseifen** 667.
- Kaliumguajacolsulfonat** 1124.  
**Kaliumhypophosphit** 1145.  
**Kalium-Natriumtartrat** 1180.  
**Kaliumpersulfat** 907.  
**Kalium sulfogujacolicum** 1124.  
**Kalk, essigsaurer** 1110.  
**Kalkcitrat s. Calciumcitrat.**  
**Kalkseifen in Fetten** 537.  
**Kalomel** 1047.  
**Kalypsolfette** 512.  
**Kamillen** 737.  
**Kamillenöl, deutsches u. römisches** 798.  
**Kapoköl, Kennzahlen** 609.  
 — Unterscheidung von Baumwollsamensöl 616.  
**Karagheenschleim** 527.  
**Kardobenediktenkraut** 739.  
**Karnaubawachs, Kennzahlen** 615.  
 — in Bienenwachs 698.  
**Kasserolleprobe für Rohweinstein** 1172.  
**Katalytische Metalle in gehärteten Ölen** 626.  
**Katechu** 723.  
**Kauri, Kennzahlen** 643.  
**Kautschuk** 1196.  
 — Bestimmung d. Eiweißsubstanz im Rohkautschuk 1204.  
 — Bestimmung der Harze 1201.  
 — Bestimmung d. Kautschuksubstanz 1202.  
 — Füllstoffe 1208.  
 — in Mineralschmierölen 503.  
 — mikroskopische Prüfung 1245.  
 — Nachweis u. Bestimmung des synthetischen Kautschuks 1204.  
 — regenerierter 1213.  
 — Roh-, Bestimmung in Regeneraten 1230.  
 — Roh-, Untersuchung 1197, 1200.  
 — spez. Gewicht 1244.  
 — Viscositätsbestimmung 1202.  
 — Vulkanisation 1205.  
 — Vulkanisationsbeschleuniger 1207.
- Kautschuk, Vulkanisationsverfahren mittels Schwefelchlorür** 1206.  
**Kautschukanalyse, Interpretation der Analysenwerte** 1238.  
**Kautschukhaltige Schmieröle** 452.  
**Kautschukharze** 1201.  
**Kautschuklösungen, Analyse von** — 1243.  
**Kautschukmaterial f. isolierte Leitungen, Untersuchung** 1240.  
**Kautschukmischungen, Bestimmung von Goldschwefel und Zinnober** 1229.  
**Kautschukpflaster** 769.  
**Kautschukregenerate, Bestimmung von Rohkautschuk** 1230.  
**Kautschukstoffe, Analyse von** — 1243.  
**Kautschukwaren** 1196.  
 — Analysengang 1231.  
 — Aschenbestimmung u. Analyse der mineralischen Bestandteile 1219.  
 — Bestimmung von Carbonaten 1223.  
 — Bestimmung der Mineralbestandteile u. Füllstoffe 1224.  
 — Bestimmung des an Metalle gebundenen Schwefels 1223.  
 — Bestimmung d. Chlors 1223.  
 — Bestimmung des Gesamtschwefels 1220.  
 — Bestimmung von Ruß u. organischen Füllmitteln 1228.  
 — chemische Prüfungen 1245.  
 — Extraktion mit Lösungsmitteln 1226.  
 — Faktisbestimmung 1226.  
 — Gesamtanalyse 1230.  
 — Herstellung e. Durchschnittsmusters und Trocknen desselben 1218.  
 — Interpretation d. Analysenwerte 1238.  
 — mikroskopische Prüfung 1245.

- Kautschukwaren, physikalische Prüfungen 1247.  
 — Prüfung auf Gebrauchsfähigkeit 1245.  
 — spez. Gewicht 1244.  
 — Verhalten gegen verd. Säuren, Laugen- u. Ammoniakbeständigkeit 1246.  
 Kebraöl, optisches Drehungsvermögen 552.  
 Kennzahlen geblasener Öle 645.  
 — von Lackharzen 643.  
 Kernseifen 667.  
 Kerosin 376.  
 Kerzen 663.  
 Kerzenteer 661.  
 Ketone, Bestimmung in ätherischen Ölen 785.  
 Ketonmoschus 816.  
 Kiefernadelöl 797.  
 Kienöl 426, 804.  
 — Nachweis in Benzin 370.  
 — Nachweis in Terpentinöl 805.  
 Kienteer, Zusammensetzung 425.  
 Kieselsäure-Bestimmung in Seifen 677.  
 — Gele, Adsorptionsfähigkeit 1312.  
 Kindebal 440.  
 KiBlings Konsistenzmesser für Schmierfette 513.  
 — Verharzungskonstanten 491.  
 Kitasatofilter 1285.  
 Klarpunktsbestimmung bei Imprägnieröl 282.  
 Klatschrosenblüten 737.  
 Knublauchs Ammoniakprobe 163.  
 Koagulation von Kolloiden 1298.  
 — von Kolloiden, fraktionierte 1299.  
 Koagulationsgeschwindigkeit von Kolloiden 1299.  
 Köttstorferse Säuregrade 561.  
 Köttstorferzahl 561.  
 Kohle, Elementaranalyse 12.  
 — für medizinischen Gebrauch 912.  
 — Untersuchung auf Teergehalt 300.  
 Kohlen, Ammoniakausbeute bei d. trockenen Destillation 13.  
 — Aschebestimmung 13.  
 — Gasausbeute 16.  
 — Gasausbeute u. Zusammensetzung des Gases 13.  
 — Heizwertzahl d. flüchtigen Bestandteile 18.  
 — Immediatanalyse 16.  
 — Koksausbeute 13.  
 — Menge der Destillationsprodukte 13.  
 — Schwefelbestimmung 14.  
 — Teerausbeute 13.  
 — Verkokungsprobe 13.  
 — Wertzahl 18.  
 Kohlendioxydbestimmung in Gaswasser 165.  
 — in Leuchtgas 49, 60, 79.  
 — nach Rüdorff 80.  
 Kohlenmethode von Berl zur Bestimmung von Benzolkohlenwasserstoffen 71.  
 Kohlenoxyd, Absorptionsmittel 31.  
 — Bestimmung i. Leuchtgas 50, 61, 78.  
 — Bestimmung nach Brunck 79.  
 — Explosionsbereich für Kohlenoxyd-Luft-Mischungen 366.  
 — neben Wasserstoff, Bestimmung durch Verbrennung 36.  
 — neben Wasserstoff und Methan, Bestimmung durch Verbrennung 36.  
 Kohlenoxysulfid, Bestimmung in Leuchtgas 89.  
 Kohlenstoff, freier, Bestimmung in Teer 157, 196, 185.  
 Kohlenwasserstoffe, aromatische, Bestimmung nach Hess 358.  
 — — Nachweis in Benzin 369.  
 — — Trennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mittels flüssigen Schwefeldioxyds 356.  
 — — und ungesättigte in Erdöl 355.  
 — der Wollfettelaine 660.  
 Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers, Identifizierung mit Benzalchlorid 259.  
 — in Fetten 602.  
 — schwere, Absorptionsmittel 29.  
 — — Bestimmung in Leuchtgas 49.  
 — — in Leuchtgas, Ermittlung des spez. Gewichts 107.  
 — ungesättigte, Bestimmung mittels Quecksilberacetat 358.  
 Kojiferment 1008.  
 Kokablätter 733.  
 Kokereiteer 187.  
 — s. a. Teere.  
 Kokosfett, Dispersion 551.  
 — neben Butterfett, Reichert-Meißl- und Polenske-Zahlen 623.  
 — Viscosität 555.  
 Kokosnußöl, Kennzahlen 611.  
 Kokosölfette, Untersuchung 625.  
 Koks, Heizwertbestimmung 5.  
 — Prüfung auf Leitfähigkeit 435.  
 Koksahl von Mineral-schmierölen 491.  
 Kollaggraphitalschmiermittel 519.  
 Kolloidultrafilter 1286.  
 Kolloidchemische Untersuchungsmethoden 1270.  
 Kolloide, Capillaranalyse 1300.  
 — Dialyse 1281.  
 — elektrische Überführung 1295.  
 — elektrochemisch-analytische Methoden 1294.  
 — Elektrolytfällung und Elektrolytempfindlichkeit 1297.  
 — Elektrophorese 1295.  
 — fraktionierte Koagulation 1299.  
 — Gele 1312.  
 — Gel-Sol-Umwandlung 1315.  
 — Goldzahlbestimmung 1300.  
 — Hitzekoagulation 1310.  
 — Interferometrie 1307.

- Kolloide, Koagulation 1298.  
 — Lösungen, innere Reibung 1310.  
 — — Konzentrationsbestimmungen 1307.  
 — — Viskosität 1310.  
 — — Zähigkeit 1310.  
 — — s. a. Sole.  
 — Oberflächenspannung 1311.  
 — optisch-analytische Methoden 1301.  
 — optische Drehung 1307.  
 — Peptisation 1315.  
 — physikalisch-chemische Eigenschaftsbestimmungen 1310.  
 — Polarisationsmikroskop 1307.  
 — Reinigung von — 1281.  
 — Schutzwirkung 1300.  
 — Stalagmetrie 1311.  
 — Teilchengröße 1297.  
 — thermische Zerlegungsmethoden 1309.  
 — Tyndallmetrie 1301.  
 — Ultramikroskopie 1305.  
 — Wanderungsgeschwindigkeit 1296.  
 Kolophonium, Bestimmung in Asphaltmassen 433.  
 — Grenzwerte u. Anforderungen 716.  
 — Kennzahlen 643.  
 — Nachweis in Ceresin 444.  
 — Nachweis in Erdölpech 423.  
 — Nachweis in Mineral-schmierölen 490.  
 Komarowskysche Reaktion auf Fuselöl 828, 832.  
 Kompensator nach Peterson für Gasanalyse 46, 54.  
 Kompositionsfirmisse 633.  
 Kompositionskerzen 664.  
 Kompoundfette 511.  
 Kompressorschmieröle 447.  
 Kondensationsgasanalyse 65.  
 Koneksches Rapidverfahren zur Bestimmung von Schwefel in Kautschukwaren 1222.  
 Kongoblau 3 B 983.  
 Kongorotpapier, Empfindlichkeit 768.  
 Konservierungsmittel, Prüfung der Speisefette auf — 621.  
 Konsistente Fette 511.  
 Konsistenzmesser nach Abraham 418.  
 — nach Kissling für Schmierfette 513.  
 Konsistenzprüfung von Dampfzylinderölen 452.  
 Kontrastmittel für die Röntgendurchleuchtung 1040.  
 Kontrastphotometer von Bechstein 126.  
 Kopaivabalsam, Grenzwerte und Anforderungen 712.  
 Kopal, Grenzwerte u. Anforderungen 716.  
 — Kennzahlen 643.  
 — Unterscheidung von Bernstein 715.  
 Krackdestillate, Säurezahl der — verschiedener Pech 423.  
 Kräuter 738.  
 Krebnitz-Glycerin 686.  
 Kremulsion R 1168.  
 Kreolincarbonsäure 262.  
 Kresol, Unterscheidung von Guajacol 1121.  
 Kresotbestimmung in Braunkohlenteerdestillaten 307.  
 — in Gasölen 23.  
 — in Putzölen 393.  
 Kresotcarbonat 1126.  
 Kresotöl 218.  
 Kresol, meta- 261.  
 — — Bestimmung nach der franz. Methode 274.  
 — — Bestimmung nach Raschig 273.  
 — — technisch 261.  
 — — Unterscheidung v. ortho- u. para-Kresol 264.  
 — ortho- 261.  
 — — Bestimmung neben Phenol 275.  
 — — in Mischung mit Phenol, Erstarrungspunkte 276.  
 — para- 261.  
 Kresol-Phenolgemische, Erstarrungspunkte 272.  
 Kresol-Phenolgemische, Rein- 261.  
 Kresole 259.  
 — Analyse reiner Kresolgemische nach Ditz u. Cediwo da 270.  
 — Bestimmung der drei Isomeren nebeneinander 275.  
 — Bestimmung in Liquor Cresoli saponatus 680.  
 — — in Seifen 680.  
 Kresolit 1168.  
 Kresolseifenersatz 1168.  
 Kresolseifenlösung 1158.  
 Kresotal 1126.  
 Kresotinkresol 1167.  
 Kreuzdornbeeren 738.  
 Kritische Lösungstemperatur von Fetten u. Ölen 555.  
 Krystallsaccharin 862.  
 Krystallsüßstoff 862.  
 Kühlöl 450.  
 Kümmelöl 798.  
 Kugeldruckprüfer für Weichgummi n. Martens-Brinell 1265.  
 Kugelfallapparat von Stange 466.  
 — von Valenta 554.  
 Kunstspeisefett 625.  
 Kupferchlorür als Absorptionsmittel für Kohlenoxyd 31.  
 Kupferoxyd zur Verbrennung von Wasserstoff neben Methan 43.  
 Kupfervitriolbimsstein f. die Schwefelwasserstoffbestimmung 86.  
 Labessenz 1007.  
 Labferment 1007.  
 Labpulver 1008.  
 Lackbenzin, Unterscheidung von Leuchtpetroleum 375.  
 Lackbenzine 372.  
 Lacke, Trockenzeiten 642.  
 Lackharze, Kennzahlen 643.  
 Lackmuspapier, Empfindlichkeit 768.  
 Lackprüfer von Clemens 644.  
 Lactate 1195.  
 Lanthan, Nachweis in Thoriumnitrat 135.  
 Latschenkiefernöl 798.

- Laubenheimersche Reaktion auf Thiophene 440.  
 Laubholzteer, Zusammensetzung 425.  
 Laurineencampher 812.  
 Lavendelöl 798.  
 Le Bel-Henningers Dreikugelaufsatz 371.  
 Leberöle, Kennzahlen 613.  
 Lebertran s. a. Leberöle und Trane.  
 — Kennzahlen 613.  
 Lebertrane, Nachweis 607.  
 Lecithin 1126.  
 Lederfett 648.  
 Legalsche Reaktion zum Nachweis von Aceton 820.  
 Leichtbenzol, Eigenschaften 212.  
 Leichtöl, Bestimmung der Phenole 209.  
 — Eigenschaften u. Zusammensetzung 208.  
 — Pyridinbasenbestimmung 210.  
 — Siedeanalyse 209.  
 — Untersuchung 209.  
 — Verarbeitung 212.  
 Leim in Mineralschmierölen 506.  
 — Unterscheidung von Pflanzenschleim 527.  
 Leimseifen 667.  
 Leinkraut 739.  
 Leinöl, Dispersion 551.  
 — gekochtes 634.  
 — Kennzahlen 609.  
 — Oberflächenspannung 469.  
 — polymerisiertes 632.  
 — Viscosität 555.  
 Leinöle, Brechen der — 636.  
 — Hexabromidzahlen 580.  
 — sikktivhaltige 634.  
 Leinölfirnis 634.  
 Leinsamenschleim als Bohrlörsatz 527.  
 Leitfähigkeit, elektrische Bestimmung bei Benzin 368.  
 Lemongrasöl 799.  
 Lepwachs 440.  
 Leuchtgas s. a. Gasfabrikation.  
 — Äthylbestimmung 61, 68.  
 Leuchtgas, Beleuchtungsstärke 131.  
 — Bestimmung d. schweren Kohlenwasserstoffe 49.  
 — Bestimmung des Gesamtschwefels 89.  
 — Bestimmung von Acetylen 78.  
 — Bestimmung von Ammoniak 93.  
 — Bestimmung von Benzoldampf 61, 69.  
 — Bestimmung von Cyan 97.  
 — Bestimmung von Cyan neben Cyanwasserstoff 99.  
 — Bestimmung von Kohlendioxyd 79.  
 — Bestimmung von Kohlenoxyd 78.  
 — Bestimmung von Kohlenoxysulfid 89.  
 — Bestimmung v. Naphthalin 100.  
 — Bestimmung v. Sauerstoff 50, 61.  
 — Bestimmung v. Schwefelkohlenstoff 88.  
 — Bestimmung v. Schwefelwasserstoff 86.  
 — Bestimmung v. Wasserstoff 50, 61.  
 — Carburieröl für kalte Aufbesserung 24.  
 — Ermittlung des spez. Gewichtes der gesamten schweren Kohlenwasserstoffe 107.  
 — Explosionsbereich für Leuchtgas-Luft-Mischungen 366.  
 — Gasanalyse 25.  
 — Gasreinigungsmasse 137.  
 — Heizwert 113.  
 — Kohlendioxydbestimmung 49, 60.  
 — Kohlenoxydbestimmung 50, 61.  
 — Lichtmessung (Photometrie) 123.  
 — Methanbestimmung 52, 61, 67.  
 — Nachweis u. Bestimmung von Teerdampf 103.  
 — Naphthalinwaschung 153.  
 Leuchtgas, organische Schwefelverbindungen 88.  
 — Pariser, Analysenresultat 65.  
 — Reinigung 137.  
 — Sauerstoffbestimmung 82.  
 — spez. Gewicht 106.  
 — Stickstoffbestimmung, abgekürztes Verfahren 64.  
 Leuchtgasbürette 60.  
 Leuchtkraft von Gasglühlicht 129.  
 — von Starklicht u. Preßgaslicht 130.  
 Leuchtpetroleum 376.  
 — Aschebestimmung 388.  
 — Brennprobe 388.  
 — Brennpunkt 384.  
 — das sog. Brechen 388.  
 — Erstarrungspunkt 380.  
 — Farbenintensitätsmessung 377.  
 — Fraktionierte Destillation 384.  
 — Gehalt an Carbüren 388.  
 — Heizwert 391.  
 — Jodzahl 391.  
 — Leuchtwertbestimmung 388.  
 — Nachweis naphthensaurer u. sulfosaurer Salze 387.  
 — Nachweis von Ätherschwefelsäuren 387.  
 — Natronprobe 387.  
 — Raffinationsgrad 385.  
 — Säuerungsprobe 387.  
 — Säurebestimmung 387.  
 — Salpetersäureprobe nach Arragon 392.  
 — Schwefelgehalt 385.  
 — spez. Gewicht 379.  
 — Unterscheidung von Lackbenzin 375.  
 — Unterscheidung von Petroleumsorten nach ihrer Herkunft 391.  
 Leuchtwassergas 21.  
 — Analyse 64.  
 — Zusammensetzung 26.  
 Leuchtwertbestimmung von Petroleum 388.  
 Lewins Reagens auf Aldehyde 1135.  
 Liasol 439.

- Lichtbrechungsvermögen von Fetten und Ölen 546.  
 Lichteinheit 123.  
 — internationale 390.  
 Lichtmessung v. Leuchtgas 123.  
 Lichtstärke 123.  
 — räumliche (sphärische) 131.  
 Liebens Jodoformreaktion 821, 823.  
 Liebermannsche Cholestolreaktion 1128.  
 — Reaktion zum Nachweis von Anthrachinon 428.  
 Liebermann-Storchesche Reaktion zum Nachweis von Harzölen 603.  
 Lignintheorie der Steinkohle 190.  
 Ligroin 361.  
 Linalöle 799.  
 Linalool 816.  
 Linalylacetat 816.  
 Linkrusta 648.  
 Linolensäure, Bestimmung 593.  
 Linoleum, Bewertung 648.  
 Linoleumsorten, Zusammensetzung 648.  
 Linoleumzement 647.  
 Linolsäure, Bestimmung in Gemischen mit Ölsäure 593.  
 Linoxyn 646.  
 Linoxynsorten, analytische Daten 647.  
 Lintum Sinapis 768.  
 Liquor Cresoli saponatus 1158.  
 — — — Bestimmung der Kresole 680.  
 Liquores, pharmazeutische 757.  
 Lithographenfirnis 632.  
 Lösungsmittel 820.  
 Lösungstemperatur, kritische von Fetten u. Ölen 555.  
 Lötfette 515.  
 Löwes Interferometer 1307.  
 Lokomotivschmieröle 447.  
 Lorbeeröl, Kennzahlen 611.  
 Luftdurchblasmethode z. Bestimmung d. Porenweite von Ultrafiltern 1290.  
 Lukraboöl, optisches Drehungsvermögen 552.  
 Luminal 1068.  
 Luminal-Natrium 1069.  
 Lupinidinsulfat 965.  
 Lux, Einheit für Beleuchtungsstärke 132.  
 Luxsche Gaswage 108.  
 Lysoform 1156.  
 Lysol 1158.  
 Maassenfilter 1285.  
 Magnesiumperhydrol 905.  
 Magnesiumsuperoxyd 905.  
 Majorankraut 739.  
 Malencovicsche Probe zur Unterscheidung von Erdölpechen u. Naturasphalten v. Fettpechen 424.  
 Malthene 416.  
 Maltin 1008.  
 Mandelöl, Kennzahlen 609.  
 Manganborat als Sikkativ 636.  
 Manganlinoleate als Sikkative 637.  
 Manganseifen als Sikkative 637.  
 Maracaibo-Kopaivabalsam, Grenzwerte u. Anforderungen 712.  
 Marattifett, optisches Drehungsvermögen 552.  
 Marcussons Verfahren z. Bestimmung v. Wasser in Ölen u. Teeren 200.  
 Marcusson-Winterfeldscher Apparat zur Benzinbestimmung in Terpentin-Benzinmischungen 373.  
 Margarine, Prüfung auf Sesamöl 607.  
 — Untersuchung 624.  
 Marmorwachs 441.  
 Maschinenfett I. u. II., Eigenschaften und Verwendung 449.  
 Maschinenöle, Emulgierprobe 495.  
 — Flammpunktbestimmung 483.  
 Mastix, Grenzwerte u. Anforderungen 718.  
 — Kennzahlen 643.  
 Masut 399.  
 Mecklenburgs Tyndallmeter 1303.  
 Meerzwiebel 748.  
 Meiran 739.  
 Membranfilter 1292.  
 Menthol 816.  
 Menthon 816.  
 Mercurialicylsäure 1043.  
 Mercuronitratreaktion der Phenole 262.  
 Mesothan 1057.  
 Metakresol, techn. 261.  
 — Bestimmung, französ. Methode 274.  
 — Bestimmung nach Raschig 273.  
 — Unterscheidung von ortho- und para-Kresol 264.  
 Metalle, katalytische in gehärteten Ölen 626.  
 Metallseifen 682.  
 Metallviscosimeter von Holde 461.  
 Meterkerze, Einheit für Beleuchtungsstärke 132.  
 Methanbestimmung, gewichtsanalytisch 68.  
 — in Leuchtgas 52, 61.  
 — in Straßen- u. Rohgas 67.  
 Methan, Bestimmung neben Äthan durch Verbrennung 37.  
 — Explosionsbereich für Methan-Luft-Mischungen 366.  
 — neben Wasserstoff und Kohlenoxyd, Bestimmung durch Verbrennung 36.  
 — qualitativer Nachweis 67.  
 — Verbrennung über Platin 41.  
 Methode à la casserole für Rohweinstein 1172.  
 Methylacetat 1115.  
 Methylacetophenon 816.  
 Methyläthylketon 826.  
 Methylalkohol 838.  
 — Bestimmung in Formaldehydlösungen 1153.  
 — Nachweis in Äthylalkohol 830.  
 — spez. Gewichte von Methylalkohol-Wassermischungen 840.  
 Methyl-o-Aminophenolsulfat 855.

- Methyl-p-aminophenol-sulfat 865.  
Methylantracen, Bestimmung in Anthracen 255.  
Methylanthranilsäure-methylester 816.  
Methylbromid 880.  
Methylchlorid 881.  
Methylcinnamat 819.  
Methyldinatriumarsinat 994.  
Methylenblau, medicinale 979.  
Methylenblausilber 1061.  
Methyleugenol 814.  
Methylheptenon 816.  
 $\beta$ -Methylindol 818.  
Methylum salicylicum 1053.  
Methyljodid 881.  
Methylnonylketon 816.  
Methylparatolylketon 816.  
Methylsalicylat 1053.  
Methylviolett B. B. 980.  
— pro usu interno 980.  
Methylzahl 703.  
— von Harzen, Balsamen u. Gummiharzen 711.  
Metol 855.  
Migränin 987.  
Mikrometrische Messungen bei Salben u. Pasten 776.  
Milchsäure 1130, 1190.  
— als Glycerinersatzmittel 695.  
— Arsenbestimmung 1183.  
— Bestimmung 1131, 1193.  
— Bestimmung v. Essig-, Propion- u. Buttersäure 1192.  
— Bleibestimmung 1184.  
— für Genußzweckel 1194.  
— -Industrie 1190.  
— technische, Untersuchung 1193.  
Milchsäurebakterien 1191.  
Milchsäure Salze 1195.  
Mineralöl als Härteöl 518.  
— Bestimmung neben Harzöl 603.  
— Bestimmung von Harzöl 502.  
— in Seifen 678.  
— Nachweis in ätherischem Öl 787.  
— optische Prüfungen 485.  
Mineralöl, schweres, Nachweis in Mischung mit Harzöl 501.  
— Wärmeleitzahl, spez. Wärme u. Verdampfungswärme 518.  
Mineralöle 326.  
— Brechungskoeffizient 468.  
— Einteilung nach der Höhe des Flammpunktes 349.  
— in fetten Ölen 603.  
— Unterscheidung von Steinkohlenteerölen 502.  
— zum Härten von Stahl 450.  
Mineralschmieröle s. a. Schmieröle.  
— Angriffsvermögen, auf Metalle, Zement u. dgl. 492.  
— asphaltartige Stoffe 505.  
— Bestimmung der Formolitzahl nach Marcusson 355.  
— Ceresingehalt 506.  
— Emulgierprobe 495.  
— fremde, unverseifbare Öle 500.  
— Gehalt an fetten Ölen 497.  
— Gehalt an Harzölen 500.  
— Graphit 505.  
— Harzgehalt 489.  
— Kokzahl 491.  
— Leim und andere wasserlösliche Stoffe 506.  
— Metallseife 505.  
— Nachweis von Kautschuk 503.  
— Nachweis von Kollophonium 490.  
— Oberflächenspannung 469.  
— Prüfung auf Wasser 494.  
— Raffinationsgrad 506.  
— Rückstandsbildungen 507.  
— Sauerstoffaufnahme 490.  
— suspendierte Stoffe 505.  
— Teerzahl 491.  
— Vaseline 505.  
Mineralschmieröle, Verharzungsvermögen 490.  
— Verkokungszahl 491.  
— Verteerungszahl 491.  
— Verwendungsklassen 446.  
— Zusätze von Seife 495.  
Mirbanöl 817.  
— Nachweis in Bittermandelöl 793.  
Mischkerzen 664.  
Mitcham-Pfefferminzöl 802.  
Mittelöl 213.  
— Eigenschaften, Zusammensetzung und Untersuchung 213.  
Moellon 648.  
Moellonessenz 649.  
Mohnköpfe, unreife 738.  
Mohnöl, Kennzahlen 609.  
Mohrsche Wage zur Bestimmung des spez. Gewichtes bei hoher Temperatur 333.  
Mondgas, Zusammensetzung 26.  
Mondgasteer 191.  
Monoglyceride in Fetten 597.  
Monojodbehensaures Calcium 1039.  
 $\alpha$ -Monojodisovalerianylharnstoff 1036.  
Monomethylarsinsäure 994.  
Monomethylarsinsaures Eisen 995.  
Monopolseife 651.  
Montanon 604.  
Montanwachs 322.  
— als Seifengrundlage f. konsistente Fette 450.  
— Nachweis in Paraffin 321.  
— Untersuchung von Braunkohlen auf Montanwachsgehalt 304.  
Morattifett, optisches Drehungsvermögen 552.  
Morawskische Reaktion 423, 490.  
Morbizid 1156.  
Morphin 951.  
— Bestimmung in Opium 728.  
— Bestimmung in Opiumextrakt 772.  
— Bestimmung in Opiumtinktur 775.

- Morphin, Nachweis in Codein 946.  
 — Unterscheidung von Codein 945.  
 Morphinhydrochlorid 952.  
 Moschus, künstlich 816.  
 Motorenbetriebsstoff, Verdunstungsgeschwindigkeit 241.  
 Motorenbetriebsstoffe, Dracorubinprobe 240.  
 Motorennaphthalin 249.  
 Muskatbutter, Kennzahlen 611.  
 Muskatnußöl 799.  
 Mutterkorn 729.  
 Myrrha, Grenzwerte und Anforderungen 720.  
 Myrtenwachs, Säure-, Verseifungs- u. Verhältniszahl 697.  
 Nadelholzteer, Zusammensetzung 425.  
 Nageltauchprobe bei Camaronharz 244.  
 Naphtha 361.  
 Naphthalin 248.  
 Naphthalinbestimmung als Pikrat 203, 251.  
 — in Leuchtgas 100.  
 — in Mittelöl 214.  
 — in roher Carbolsäure 266.  
 — in Rohteeren 202.  
 — in Teer 158, 251.  
 — in Teeröl 251.  
 — mit Pikrinsäure 203, 251.  
 Naphthalin, Prüfung auf Farbbeständigkeit 250.  
 — Erstarrungspunkt, Bestimmung nach Skukoff 250.  
 Naphthaline, hydrierte 837.  
 Naphthalinöl 218.  
 — neutrales 225.  
 Naphthalinwärmepreßgut 249.  
 Naphthalinwaschöl 220, 285.  
 Naphthalinwaschung bei der Gasfabrikation 153.  
 Naphthaminblau 983.  
 Naphthensäuren, Angriffsvermögen auf Metalle 493.  
 — aus russischem Erdöl, Eigenschaften 438.  
 Naphthensäuren, Charitschkoffsche Probe 526.  
 — in Fetten 535.  
 — Jodzahlen 489.  
 — Titration neben Phenolen 489.  
 — Unterscheidung von Fettsäuren 489.  
 — von der Erdölverarbeitung 437.  
 Naphthensaure Salze, Nachweis in Leuchtpetroleum 387.  
 $\alpha$ -Naphthol 881.  
 — Nachweis in  $\beta$ -Naphthol 881.  
 $\beta$ -Naphthol 881.  
 — Nachweis in Paraffin 321.  
 $\beta$ -Naphtholäthyläther 817.  
 Naphthole 881.  
 — als Trübungsmittel für die Kerzenfabrikation 666.  
 — in Seifen 680.  
 $\beta$ -Naphtholmethyläther 817.  
 Narcein 957.  
 Narceinnatrium-Natriumsalicylat 958.  
 Narcotin 958.  
 — Nachweis in Morphin 953.  
 Nataloin 1023.  
 Natriumacetylarsanilicum 990.  
 — arsanilicum 991.  
 Natriumamid z. Phenolbestimmung 266.  
 Natriumhydrosulfit 883.  
 — als Absorptionsmittel für Sauerstoff 32.  
 Natriumhydrosulfitpräparate 888.  
 Natriumhypophosphit 1145.  
 Natriumkakodylat 993.  
 — Unterscheidung von Atoxyl 992.  
 Natriumlactat als Glycerinersatzmittel 695.  
 Natriummonomethylarsinat 994.  
 — Unterscheidung von Atoxyl 992.  
 Natriumperborat 906.  
 — in Seifen 677.  
 Natriumpercarbonat 907.  
 Natriumsuperoxyd 903.  
 Natronzellstoffablage als Bohrlörsatz 527.  
 Naturasphalt s. Asphalt.  
 Nelkenöl 799.  
 Neosalvarsan 1000.  
 Neosilbersalvarsan 1001.  
 Nerolin I. und II. 817.  
 Neroliöl 801.  
 Neutrale Verbrennung im Retortenofen 6.  
 Neutralfett, Bestimmung in Schmierfetten 517.  
 — Untersuchung auf bestimmte Glyceride 597.  
 Neutralfettgehalt von Fetten und Ölen 581.  
 Neutraline 634.  
 Neutralisationszahl von Fetten, Ölen u. Wachsen 558.  
 — der Fettsäuren 560.  
 Nichtbitumen 416.  
 Nickel, Nachweis in gehärteten Ölen 626.  
 Nickelcyanidlösung z. Absorption von Benzoldampf 30.  
 Nickelnitratlösung als Absorptionsmittel für Benzoldampf 29.  
 — ammoniakalische zur Bestimmung von Benzoldampf 69.  
 Nickelpulver in Natriumoleatlösung zur Absorption von Wasserstoff 34.  
 Niederschläge, schwer filterbare, Auswaschen 1285.  
 Niobeöl 812.  
 Nirvanin, Unterscheidung von Cocain 936.  
 Nitrobenzol 817.  
 — Nachweis in Bittermandelöl 793.  
 Nitrosylschwefelsäure z. Nachweis von Thiophen 235.  
 Nonylaldehyd, normal 817.  
 Normalenzin 350, 371.  
 Normalkerze, deutsche 123.  
 Normalphotometer 128.  
 Normalvolumen v. Gasen 67.  
 Novocain 1078.  
 — Unterscheidung von Cocain 936.

- Novaspirin 1058.  
 Nuces Colae 742.  
 Nucleinsaures Silber 1064.
- Oberflächenaktivität** der Stoffe 1311.
- Oberflächenspannung**, Ermittlung nach der Bügelmethode 469.  
 — Ermittlung v. Schmierölen 468.  
 — kolloider Systeme 1311.
- Ochsenklauenöl, Kennzahlen 613.
- Octobromidprobe von Halphen-Lewkowitzsch 593.
- Octylaldehyd, normal 817.
- Octylalkohol, normal 817.
- Öl der holländischen Chemiker 834.  
 — fettes, in Mineral-schmierölen 497.  
 — — — — Ermittlung d. Art d. fremden Öls 499.
- Ölaräometer, Normal-330.
- Öle, Acetylzahl 567.  
 — Acetylzahlen, Werte 609.  
 — aus Tieftemperatur-Steinkohlenteer, Verhalten 313.  
 — Bestimmung der Arachinsäure 592.  
 — Bestimmung der freien Fettsäuren 581.  
 — Bestimmung der Gesamtfettsäuren 585.  
 — Bestimmung des Glyceringehaltes 581.  
 — Bestimmung des Neutralfettgehaltes 581.  
 — Bestimmung des Squaels 603.  
 — Bestimmung des Unverseifbaren 584.  
 — Bestimmung v. Harzsäuren 535.  
 — Dispersion 548.  
 — Einteilung in Gruppen 605.  
 — Erstarrungspunkte 609.  
 — Esterzahl 565.  
 — Farbenreaktionen einzelner Öle 607.  
 — Fettalkohole 601.  
 — fette, Nachweis von Harzölen 603.
- Öle, fette, Nachweis von Mineralölen 603.  
 — — Nachweis von Teerölen 603.  
 — — optisches Drehungsvermögen 485.  
 — — zu Schmiermitteln 448.  
 — geblasene 645.  
 — gehärtete (hydrierte) 626.  
 — Hehnerzahl 566.  
 — Hehnerzahlen, Werte 609.  
 — Hexabromidzahl 579.  
 — Hydroxylzahl 570.  
 — innere Esterzahl 566.  
 — Jodzahl 575.  
 — Jodzahlen, Werte 609.  
 — Kennzahlen 609.  
 — kritische Lösungstemperatur 556.  
 — Lichtbrechungsvermögen 548.  
 — Löslichkeit 555.  
 — Löslichkeit in Dimethylsulfat 241.  
 — nicht trocknende, Dispersion 551.  
 — optisches Drehungsvermögen 551.  
 — oxydierte 644.  
 — — halbtrocknende 645.  
 — — trocknende 646.  
 — Oxyfettsäuren 595.  
 — Polenskezahl 573.  
 — polymerisierte 631.  
 — — Fettsäuren 596.  
 — Refraktionswerte 609.  
 — Reichert-Meißl-Zahl, 571.  
 — Reichert-Meißl-Zahlen, Werte 609.  
 — Säuregrade 561.  
 — Säurezahl 558.  
 — Säurezahlen, Werte 609.  
 — Schmelzpunkte 609.  
 — spez. Gewichte 609.  
 — Sterine, Nachweis und Bestimmung 599.  
 — Steringehalt 601.  
 — sulfurierte 650.  
 — trocknende, Dispersion 551.  
 — — und nichttrocknende 606.  
 — — Untersuchung 635.  
 — Untersuchung der Fettsäuren 586.
- Öle, Untersuchung des Neutralfettes 597.  
 — Untersuchung des Unverseifbaren 599.  
 — Unverseifbares, Werte 609.  
 — Verseifungszahl 561.  
 — Verseifungszahlen, Werte 609.  
 — viscoso, Bestimmung in Urteer 206.  
 — Viscosität 553.  
 — vulkanisierte 650.
- Ölfarben 640.
- Ölfirmisse 634.
- Ölgas, Analyse 64.  
 — Zusammensetzung 26.
- Ölgasteer 188.  
 — s. a. Teere.
- Ölkuchen 617.
- Öllacke 640.
- Ölmüllerei, Rohstoffe und Nebenprodukte 617.
- Ölprüfungsmaschine nach Duffing 473.
- Ölsaaten 617.  
 — Fettbestimmung 618.
- Ölsäurebestimmung 593.  
 — in Gemischen mit Linolsäure 593.
- Oildag 519.
- Olefine, Bromprobe 25.  
 — s. a. Kohlenwasserstoffe, ungesättigte.
- Oleorefraktometer von Amagat u. Jean 550.
- Olibanum, Grenzwerte u. Anforderungen 720.
- Oliveneröl, Kennzahlen 609.  
 — Viscosität 555.  
 — Wärmeleitzahl, spez. Wärme u. Verdampfungswärme 518.
- Oliveneröle, geblasene, Kennzahlen 645.
- Opium 728.
- Opiumextrakt, Alkaloidbestimmung 772.
- Opiumtinktur, Morphinbestimmung 775.
- Optisch leeres Wasser 1306.
- Optische Differenzierung von Kolloiden 1301.
- Optisches Drehungsvermögen, Berechnung der spez. Drehung  $[\alpha]$  485.  
 — — von Schmiermitteln 485.
- Optochin 928.

- Orangeblütenöl 801.  
 Orchidee 818.  
 Organosole 1271.  
 Origanumöl 801.  
 Orthoameisensäureäthylester 1090.  
 Orthoamidobenzoessäuremethylester 807.  
 Orthooxyzimtsäureanhydrid 813.  
 Ortizon 901.  
 Ortol 853.  
 Osmoseverfahren nach K. Dieterich 708.  
 Ostindischer Kopaivabalsam, Grenzwerte u. Anforderungen 713.  
 Ouabain 1033.  
 Oulmannsche Bitartratbestimmungsmethode 1172.  
 Oxalsäure 889.  
 Oxydierte Öle 644.  
 Oxyfettsäuren, Bestimmung 595.  
 Oxyphenylglycin 857.  
 Oxyssäuren, Acetylzahlen 570.  
 Ozokerit 440.  
 Palladiumasbest zur Gasanalyse durch Verbrennung 40.  
 Palladiumschwarz als Absorptionsmittel f. Wasserstoff 33.  
 Palladiumsol als Absorptionsmittel für Wasserstoff 34.  
 Palmarosaöl 801.  
 Palmkernöl, Kennzahlen 611.  
 Palmöl, Kennzahlen 611.  
 Pankreatin 1011.  
 Papain 1013.  
 Papaverin 959.  
 Papaverinhydrochlorid 960.  
 Papayotin 1013.  
 Para français 1210.  
 Parachlormetakresol 1157.  
 Paraffin aus Braunkohlenteer, Prüfung 316.  
 Paraffinbestimmung in Anthracen 258.  
 — in Erdölen für zollamtliche Zwecke 352.  
 — in Erdölen nach Scheller 353.  
 Paraffinbestimmung in Erdölen nach Schwarz und v. Huber 354.  
 — in Fetten 602.  
 — in teer- und pechartigen Destillationsrückständen 422.  
 — in Urteer 207.  
 Paraffin, kritische Lösungstemperatur 558.  
 — Nachweis in Ceresin 442.  
 — physikalisch-chemische Kennzahlen 407.  
 — Schmelzpunktsbestimmung 317.  
 Paraffin-Stearin-Gemische, Bestimmung des Stearins 320.  
 — Schmelzpunkte 665.  
 Paraffinbutter 413.  
 Paraffine, Biegeprobe 319.  
 — Gehalt an Schwerölen 319.  
 — Härten durch Zusätze 320.  
 — Jodzahl 317.  
 — Jodzahlbestimmung n. Marcusson u. Meyerheim 317.  
 — in Gasölen 23.  
 — Nachweis v. Montanwachs 321.  
 — Prüfung auf Herkunft 317.  
 — Refraktometerzahlen 442.  
 Paraffingemische, Prüfung 320.  
 Paraffinhaltige Mineralölsergebnisse, Anleitung z. Unterscheidung 413.  
 Paraffinkerzen, Prüfung auf Lichtstärke und Brennen 321.  
 Paraffinkohlenwasserstoffe, Bestimmung in Handelsbenzolen 237.  
 Paraffinmassen aus Erdöl 405.  
 — Bestimmung des Reinparaffingehaltes 407.  
 — in Braunkohlenteerdestillaten, Prüfung 308.  
 — Schwefelgehalt 410.  
 Paraffinöl 410.  
 — zollamtliche Unterscheidung v. Vaseline u. ähnlichen Produkten d. Mineralölindustrie 412.  
 Paraffinschuppen 406, 413.  
 — Bestimmung des Reinparaffingehaltes 407.  
 Paraffinum liquidum 410, 412.  
 Paraform 1132.  
 Paraformaldehyd 1132.  
 Parakresolmethyläther 817.  
 Paraldehyd 1134.  
 Paramethoxybenzaldehyd 807.  
 Paramol 847.  
 Paraphthalsäure 892.  
 Para-Propenylanisol 807.  
 Parasaccharin in Saccharin 863, 864.  
 Paraxylole, Bestimmung in Handelsxylole 231.  
 Pariser Leuchtgas, Analysenergebnisse 65.  
 Parisol 1156.  
 Parol „Raschig“ 1157.  
 Pasten 775.  
 Patchouliöl 801.  
 Patentgummi 1206.  
 Pear-Oil 1114.  
 Pech 220, 292.  
 — Bestimmung der Zähigkeit u. Duktilität 295.  
 — Bestimmung d. Brechpunktes 295.  
 — Bestimmung des Erweichungs- bzw. Schmelzpunktes 293.  
 — Bestimmung d. freien Kohlenstoffs 293.  
 — für die Kautschukindustrie 1212.  
 — Unterscheidung von Steinkohlenteerpechen verschiedener Herkunft 295.  
 — Verdampfungsprobe 295.  
 — Verkokungsprobe 2.  
 Peche, Nachweis fremder Peche in Erdölpechen 422.  
 — Säurezahlen d. Krackdestillate verschiedener Peche 423.  
 — Sulfurierbarkeit d. Destillate von Pechen 428.  
 — Unterscheidung von Erdölrückständen 297.  
 — versch. Herkunft, Unterscheidungsmerkmale 296.

- Pechartige Destillationsrückstände 415.  
 Penetrometer 291, 295.  
 — von Dow 419.  
 — von Richardson 418.  
 Pensky-Martenscher Apparat z. Bestimmung des Flammpunktes 480.  
 Pentachloräthan 835.  
 Pepsin 1015.  
 Peptisation von Gelen 1315.  
 Perborate 906.  
 Percarbonate 907.  
 Perchloräthan 835.  
 Perchloräthylen 836.  
 Perglycerin 695.  
 Perhydrit 901.  
 Perhydrol Merck 897.  
 Perillaöl, Kennzahlen 609.  
 Perkaglycerin 695, 1195.  
 Persalze in Seifen 677.  
 Perschwefelsäure, Bestimmung neben Wasserstoffsuperoxyd 990.  
 Persulfate 907.  
 Perubalsam, Bestimmung des Cinnameins und der Harzester 710.  
 — Grenzwerte u. Anforderungen 713.  
 — künstlicher, Grenzwerte 715.  
 — Unterscheidung von Kunstbalsam 713.  
 Perugen, Grenzwerte 713.  
 — Zonenreaktion 714.  
 Petersiliensamen 738.  
 Petitgrainöl 801.  
 Petroläther 361.  
 Petrolasphalt 415.  
 Petrolene 416.  
 Petroleum, Bestimmung in Terpentinöl 241.  
 — Flammpunkt 380.  
 — Nachweis von Solaröl aus Braunkohlenteeröl 386.  
 — Oberflächenspannung 468.  
 — Verbrennungswärme 367.  
 — Wärmeleitzahl, spez. Wärme u. Verdampfungswärme 518.  
 — Zähflüssigkeit 379.  
 — s. a. Leuchtpetroleum.  
 Petroleumdestillate, Trennung der Kohlenwasserstoffe 356.  
 Petroleumprober nach Abel 363.  
 Petroleumteer 415.  
 Petroleumviscosimeter v. Ubbelohde 379.  
 Petrolpech 415.  
 Petrolpeche s. Destillationsrückstände 421.  
 Petrosulfol 439.  
 Pettersons Kompensationsvorrichtung 46.  
 Pflanzenfette, Kennzahlen 609.  
 — Unterscheidung von tierischen Fetten 605.  
 Pflanzenkohle 912.  
 Pflanzenschleim als Bohrerersatz 527.  
 — Unterscheidung von tierischem Leim 527.  
 Pflanzentalge 606.  
 Pflaster 751, 769.  
 Pfefferminzcampher 816.  
 Pfefferminzöl 801.  
 Pfeiffers Methode zur Gasanalyse 59.  
 Pferdefett, Kennzahlen 615.  
 Pharmazeutische Präparate 912.  
 — Zubereitungen 722, 749.  
 Phenacetin 1135.  
 Phenanthrenbestimmung in Rohanthracen 255.  
 — mit Pikrinsäure 256.  
 Phenanthren, Nachweis 256.  
 p-Phenetolcarbamid 867.  
 Phenol, Bestimmung als Tribromphenol 268.  
 — Bestimmung des Erstarrungspunktes 267.  
 — Bestimmung des Wassergehaltes 268.  
 Phenolbestimmung im Gemisch von Kresolen 271.  
 — in ätherisch. Ölen 785.  
 — in roher Carbonsäure 265.  
 — mit Natriumamid nach Schryver 266.  
 — neben ortho-Kresol 275.  
 Phenol-Kresol-Gemische, Erstarrungspunkte 272, 276.  
 Phenol, Nachweis mit Diazobenzolchlorid 295, 297.  
 Phenol, Nachweis neben Salicylsäure 263.  
 — Krystall- 260.  
 — Roh- 260.  
 — — Untersuchung 265.  
 Phenoläther 814.  
 Phenole, Bestimmung des Erstarrungspunktes 216.  
 — Bestimmung in Leichtöl 209.  
 — Bestimmung in Mittelöl 214.  
 — Bestimmung in Seifen 680.  
 — Handelssorten 259.  
 — Reaktionen der — 262.  
 — Titration von Carbon- u. Naphthensäuren neben Phenolen 489.  
 — Untersuchung der — von Carbolöl 215.  
 Phenolnatron, Bestimmung in Cumaronharz 246.  
 Phenolphthalein 1137.  
 Phenolut 1169.  
 Phenylacetaldehyd 817.  
 Phenyläthylalkohol 817.  
 Phenyläthylbarbitursäure 1068.  
 Phenylendiamin als Härtungsmittel bei der Kerzenfabrikation 665.  
 Phenylmethylpyrazolon 984.  
 p-Phenylendiaminchlorhydrat 857.  
 Phenyllessigsäure 818.  
 Phenyllessigsäuremethyl-ester 817.  
 Phenylhydrazin 890.  
 — zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff 232.  
 Phenyl-naphthylcarbazon in Rohanthracen 257.  
 Phenylxyd 814.  
 Phenylsalicylat 1058.  
 Phlorhizin (Phloridzin) 1030.  
 Phosphat, Bestimmung neben Hypophosphit, Phosphit u. Subphosphat 1143.  
 Phosphoroxchlorid 891.  
 Phosphorpipette z. Absorption von Sauerstoff nach Pfeiffer 33.  
 Phosphortrichlorid, Un-

- terscheidung von Phosphoroxchlorid 891.  
 Photographische Präparate 845.  
 Photometer von Bechstein 126.  
 — nach Bunsen 125.  
 — Normal- 128.  
 — nach Rumford 124.  
 — Universal- nach Bloch 134.  
 — Winkel- nach Drehschmidt 130.  
 Photometerbank 127.  
 Photometerkopf n. Lumer u. Brodhun 125.  
 Photometrie 123.  
 Phtalsäure 891.  
 Phtalsäureanhydrid 892.  
 Phtalsäureester, Nachweis in ätherischen Ölen 788.  
 Physikalisch-technische Ausdrücke, Abkürzungen 326.  
 Physostigminsalicylat 961.  
 Physostigminsulfaat 962.  
 Phytosterin 599.  
 — Unterscheidung von Cholesterin 600.  
 Picenfraktion bei der Erdölverarbeitung 435.  
 Pikrinsäure zur Bestimmung von Naphthalin 101, 251.  
 Pilocarpinhydrochlorid 963.  
 Pinolin, Nachweis in Terpentinöl 375.  
 Piperin 963.  
 Piperonal 814.  
 Piscarol 439.  
 Pisciol 439.  
 Platinoapillare nach Drehschmidt 41.  
 Polarisation s. Drehungsvermögen, optisches.  
 Polarisationsmikroskop in der Kolloidanalyse 1307.  
 Polenskezahl von Fetten und Ölen 573.  
 Polydisperse Systeme 1273.  
 Polymerisierte Fettsäuren 596.  
 — Öle 631.  
 Polyoxymethylene 1133.  
 Polycrinolsäuren, Esterzahlen 653.  
 Pomeranzenöle 802.  
 Porenweite von Filtern, Bestimmung 1289.  
 Poutetsche Elaidinreaktion 606.  
 Präcipitat, weißer 1045.  
 Präparate für photographische Zwecke 845.  
 — galenische 749.  
 — pharmazeutische 912.  
 Preßgaslicht, Leuchtkraft 130.  
 Preßkuchen von Lein-, Hanf-, Erdnußsamen usw., „Proteinfaktor“ 620.  
 Probedestillation von Teeren 202.  
 Probenahme von Fetten und Wachsen 530.  
 Propanon 820.  
 Propional 1068.  
 Protargol 1059.  
 Proteinfaktor für pflanzliche Proteine 620.  
 Pseudoaconitin, Nachweis in Aconitin 915.  
 Ptyalin 1008.  
 Pukallfilter 1285.  
 Pulsierende Ultrafiltration 1291.  
 Putzöle aus Rohpetroleum 392.  
 — Kreosotbestimmung 393.  
 — Lieferungsbedingungen der preuß. Staatsbahnen 394.  
 Pyknometer von Gintl 334.  
 Pyoktanin aureum 976.  
 — coeruleum 980.  
 Pyramidon 988.  
 Pyridin, alter Test 276.  
 — alter Test, Prüfungsvorschriften 278.  
 Pyridin-Bestimmung in Ammoniaklösung 174.  
 — in Gegenwart von Ammoniak 279.  
 Pyridin, neuer Test für Vergällung v. Branntwein, Vorschriften der Reichsmonopolverwaltung 277.  
 Pyridinbasen 276.  
 Pyridinbasenbestimmung in Ammoniakwasser 280.  
 — in Leichtöl 210.  
 — in Mittelöl 214.  
 Pyridinbasen, Nachweis in einem damit vergällten Alkohol 279.  
 — quantitative Bestimmung 279.  
 Pyrogallol 859.  
 — als Absorptionsmittel für Sauerstoff 32.  
 Pyrogallussäure 859.  
 Pyrometer von Le Chatelier 9.  
 — von Wanner 9.  
 Quebrachin 974.  
 Quecksilber-Bestimmung in Salben 777.  
 Quecksilberacetat zur Bestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe 358.  
 Quecksilberamidochlorid 1045.  
 Quecksilberbromid z. Unterscheidung von Erdölpechen, Naturasphalten von Fettpechen 424.  
 Quecksilberchlorid 1046.  
 Quecksilberchlorür 1047.  
 Quecksilbercyanid 1048.  
 Quecksilberoxycyanid 1049.  
 Quecksilberoxyd, gelbes 1050.  
 — gelbes, als Absorptionsmittel für Kohlenoxyd 32.  
 — rotes 1050.  
 Quecksilberpräcipitat, weißer 1045.  
 Quecksilberpräparate, pharmazeutische 1043.  
 Quecksilbersalben, Quecksilberbestimmung 777.  
 Quellung von Gelen 1314.  
 Quellungsdruk v. Gelen Apparat von Reinke 1315.  
 Radices 744.  
 Radix Belladonnae 745.  
 — Gentianae 746.  
 — Ipecacuanhae 746.  
 — Liquiritiae 746.  
 — Ratanhiae 747.  
 — Senegae 747.  
 — Valerianae 747.  
 Raffinat I u. II, Eigenschaften u. Verwendung 449.  
 Raffinationsabfälle bei d. Erdölverarbeitung 435.

- Raffinationsvorlage von Holde zur Erdöldestillation 343.
- Raffinationsvorrichtung nach Frank zur Erdöldestillation 344.
- Randwinkel von Ölen bei Anstehen gegen eine Metallwand, Berechnung und Bestimmung 471.
- Rapssamen, Proteinfaktor 620.
- Ratanhiawurzel 747.
- Rauchgas, Zusammensetzung 26.
- Reagenspapiere, Empfindlichkeit 768.
- Redwood-Viscosimeter, Umrechnung der Ausflußzeiten auf Englergrade 461.
- Refraktion von Fetten u. Ölen, Werte 609.
- Refraktometer v. Abbe 546.
- Regenerierter Kautschuk 1213.
- Reichert-Meißl-Zahl 571.  
— geblasener Öle 645.
- Reichert-Meißl-Zahlen von Fetten und Ölen, Werte 609.
- Reinfettbestimmung in Rohfett 538.
- Rennin 1007.
- Resina Pini, Grenzwerte u. Anforderungen 718.
- Resinate als Sikkative 637.
- Resorcin 859.  
— in Seifen 680.
- Reten als Härtungsmittel für die Kerzenfabrikation 665.
- Rhabarber 748.
- Rhizoma Filicis maris 747.  
— Galangae 747.  
— Hydrastis 748.  
— Rhei 748.  
— Zingiberis 748.
- Rhizomata 747.
- Rhodan-Bestimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse 149.  
— nach Feld 149.
- Rhodanammon s. a. Ammonrhodanid 181.
- Rhodanwasserstoffsäurebestimmung in Gaswasser 167.
- Richterol, um Benzin elektrisch leitend zu machen 368.
- Ricinusöl, gehärtetes, Erkennung 628.  
— Kennzahlen 609.  
— lösliches 645.  
— optisches Drehungsvermögen 485, 552.  
— polymerisiertes 633.
- Riechstoffe in Seifen 679.
- Rinden 739.
- Rindstalg, Kennzahlen 615.  
— Unterscheidung von Schweineschmalz 598.
- Robbentran, Kennzahlen 613.
- Rodinal 848.
- Röntgendurchleuchtung, Kontrastmittel 1040.
- Röpertöl 220, 285.
- Rohbenzole I bis IV, Eigenschaften 212.
- Rohfaserbestimmung in Ölsaaten, Ölkuchen u. dgl. 620.
- Rohgas s. Leuchtgas.
- Rohgaswasser 159.
- Rohkautschuk s. Kautschuk.
- Rohnaphthalin 249.
- Rohphenol 260.
- Rohproteinbestimmung in Ölsaaten, Ölkuchen u. dgl. 620.
- Rohrzuckerbestimmung in Seifen 678.
- Rongalit B 888.  
— C 889.  
— C. L. 889.  
— spezial 889.
- Rosenblütenblätter 737.
- Rosenöl 802.
- Rosmarinöl 802.
- Rostschutzöle 450.
- Rostschutzvermögen von Bohr- u. Gleitölen 524.
- Rotöle 650.
- Rüböl als Härteöl 518.  
— Kennzahlen 609.  
— Viscosität 555.
- Rüböle, geblasene, Kennzahlen 645.
- Rückstandsteer 425.
- Rüdorffscher Apparat z. Kohlendioxydbestimmung 81.
- Rumfords Photometer 124.
- Rußbestimmung in Kautschukwaren 1228.
- Sabromin 1005.
- Saccharin 861.  
— leicht lösliches 862.  
— Nachweis neben Dulcin 867.  
— Trennung von Benzoesäure 866.  
— Unschädlichkeit 866.  
— Unterscheidung von Dulcin 867.
- Saccharina 861.
- Saccharinpräparate, Süßkraft 866.
- Saccharintabletten, Prüfung 866.
- Saccharosin 861.
- Sadebaumöl 802.
- Säuregrade von Fetten, Ölen u. Wachsen 561.
- Säureharze von der Erdölverarbeitung 435.
- Säuren, Carbon-, Titration neben Phenolen 489.
- Säurezahl 703.  
— Bestimmung in Harzen, Balsamen u. Gummiharzen 704.  
— der flüchtigen Anteile von Harzen, Balsamen u. Gummiharzen 703.  
— II. von ätherischen Ölen 788.  
— von Fetten, Ölen und Wachsen 558.  
— von Naturasphalten u. Erdölpechen nach Marcussön 430.  
— von Pechen 297.
- Säurezahlen, Grenzwerte für Tinkturen 774.  
— reiner Degrassorten 649.  
— von Fetten u. Ölen, Werte 609.  
— von Lackharzen 643.  
— von reinen Wachsen u. den gebräuchlichsten Verfälschungen 697.
- Safloröl, Kennzahlen 609.
- Safrol 818.
- Sajodin 1039.
- Salbeiöl 802.
- Salben 766, 775.
- Salicin 1032.
- Salicylosalicylsäure 1056.
- Salicylsäure 1051.

- Salicylsäure, Nachweis in Speisefetten 621.  
 — Nachweis neben Phenol 263.  
 Salicylsäureamylester 818  
 Salicylsäureester 1054.  
 Salicylsäuremethylester 818, 1053.  
 Salicylsäurepräparate, pharmazeutische 1051.  
 Salmiak s. Ammonchlorid.  
 Salmiakgeist, Bestimmung von Pyridin 174.  
 — reiner, Dichte 173.  
 — Verunreinigungen 173.  
 Salol 1058.  
 Salpetrigsäure-Amylester 1091.  
 Salvarsan 996.  
 — Unterscheidung von Neosalvarsan 1000.  
 Salvarsan-Natrium 1000.  
 Salzsäuremethode zur Bestimmung der Gesamtwinsäure in Rohweinstein usw. 1174.  
 Samen 742.  
 Sandarak, Grenzwerte u. Anforderungen 718.  
 — Kennzahlen 643.  
 Sandelholzöl, ostindisches 803.  
 — westindisches 803.  
 Santalol 818.  
 Santonin 1138.  
 Santoninpastillen, Gehaltsbestimmung 1139.  
 Sapometer von Huggenberg u. Stadlinger 671.  
 Saponifikatfettsäuren 657.  
 Sassafrasöl 803.  
 Sauerstoff, Absorptionsmittel 32.  
 Sauerstoffaufnahme von Mineralschmierölen 490.  
 Sauerstoffaufnahme-fähigkeit von Vaseline und Schweineschmalz 412.  
 Sauerstoffbestimmung, colorimetrisch mit Pyrogallol 83.  
 — in Leuchtgas 50, 61, 82.  
 — jodometrisch 85.  
 Sauroil 439.  
 Savallesche Probe auf Melassespirit 829.  
 Saybolts Viscosimeter, Umrechnung der Ausflußzeiten auf Englergrade 461.  
 Schafgarbe 739.  
 Schalteröle 402.  
 Scharlachrot, medicinale 981.  
 Schaumzahl von Seifen 681.  
 Schellack, Kennzahlen 643.  
 Schieferöl als Härteöl 518.  
 — für die Kautschukindustrie 1212.  
 Schiffs Reagens 581.  
 — — zum Nachweis von Aldehyden 821.  
 — — zum Nachweis von Furfurol 833.  
 Schillings Apparat zur Bestimmung des spez. Gewichtes von Leuchtgas 110.  
 Schleifapparat zur Prüfung von Weichgummi 1264.  
 Schleimstoffe, Bestimmung in Fetten 536.  
 Schleudergläschen nach Tausz 351.  
 Schmälzöle 628.  
 Schmelzpunktbestimmung von Fetten nach Pohl 542.  
 Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Finkener 545.  
 — nach Wolfbauer 544.  
 Schmierergibigkeit von Schmiermitteln 467.  
 Schmierfette, Bestimmung der freien Fettsäuren 515.  
 — Bestimmung des Neutralfettes u. der Mineralöle 517.  
 — Kisslings Konsistenzmesser 513.  
 — Lieferungsbedingungen 517.  
 — Seifebestimmung 515.  
 — Tropfpunktapparat n. Ubbelohde 527.  
 Schmiermittel s. a. Schmieröle.  
 — Adhäsionseigenschaften 467.  
 — Ergiebigkeit 467.  
 — Untersuchung 445.  
 Schmieröle s. a. Mineralschmieröle.  
 Schmieröle, Ausdehnungskoeffizient 453.  
 — Bestimmung des Fließvermögens im U-Rohr 476.  
 — Brechungskoeffizient 486.  
 — Brennpunkte 484.  
 — compoundinge 448.  
 — Entscheidungsmittel 451.  
 — Ermittlung der Oberflächenspannung 468.  
 — Erstarrungseigenschaften 474.  
 — Farbmesser 451.  
 — Fettfleckprobe 452.  
 — Flammpunkt 480.  
 — gebrauchte 507.  
 — Kälteprüfer der Eisenbahnverwaltungen 476.  
 — kautschukhaltige 452.  
 — mechanische Prüfung auf der Ölprobiermaschine 472.  
 — Nachweis und Bestimmung von Asphalt 350.  
 — optische Prüfungen 485.  
 — Randwinkelberechnung und Bestimmung 471.  
 — Säuregehalt und freies Alkali 486.  
 — Verdampfbarkeit 477.  
 — Viscosität 454.  
 Schmierseifen 667.  
 Schopfersche Stanzenpresse 1256.  
 Schutzwirkung bei Kolloiden 1300.  
 Schwarzlack 291.  
 Schwefel, Bestimmung d. freien — in Schwefelantimon 1215.  
 — Bestimmung des Gesamt- — in Leuchtgas 89.  
 — Bestimmung des verbrennbaren — in Kohlen 14.  
 — Bestimmung in Braunkohlenteerölen 312.  
 — Bestimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse 142.  
 — Bestimmung in Handelsbenzolen 233.  
 — Bestimmung in Erdöl mit der Mahlerschen Calorimeterbombe 360.

- Schwefel-Bestimmung in Ichthyol 440.  
 — in Kautschukwaren 1220.  
 — in Kautschukwaren n. Rothe 1222.  
 — in Kohlen 14.  
 — in Leuchtpetroleum 360, 385.  
 — in Teeren 204.  
 Schwefelbestimmungsapparat für Leuchtgas n. Drehschmidt 91.  
 Schwefel für die Kautschukindustrie 1214.  
 — Gesamt-, Bestimmung in Gaswasser 167.  
 — in Erdöl 359.  
 — in Gasölen 23.  
 — in Naturasphalten 296.  
 — in Seifen 680.  
 — in vulkanisiertem Kautschuk 1205.  
 — Nachweis in Transformatorölen 403.  
 Schwefelantimon für die Kautschukindustrie 1215.  
 Schwefelchlorür für die Kautschukindustrie 1214.  
 Schwefeldioxyd, flüssiges, Trennung von Kohlenwasserstoffen 356.  
 Schwefelgehalt von Naturasphalt u. Erdölpechen 431.  
 Schwefelkohlenstoff 843.  
 — Bestimmung in Leuchtgas 88.  
 — Bestimmung in Tetrachlorkohlenstoff 844.  
 — Bestimmung, Xanthogenatmethode 233.  
 — in Handelsbenzolen 226.  
 — Nachweis in Benzin 371.  
 — Nachweis in Leuchtgas 88.  
 — Nachweis und Bestimmung in Benzol 232.  
 Schwefelsäure, rauchende als Absorptionsmittel f. Gase 29.  
 Schwefelsäureester, Nachweis in Leuchtpetroleum 387.  
 Schwefelsäureprobe bei Handelsbenzolen 238.  
 Schwefelwasserstoffbestimmung in Leuchtgas mit Kupfervitriolbimsstein 86.  
 Schweinefett, Kennzahlen 615.  
 Schweineschmalz, Sauerstoffaufnahmefähigkeit 412.  
 — Unterscheidung von Rindertalg 598.  
 — Untersuchung 624.  
 Schwelgas aus Braunkohlen, Prüfung und Zusammensetzung 309.  
 Schwelretorte 301.  
 Schwelteere, Analysenergebnisse einiger — 309.  
 Schweltrommel, rotierende, nach Fr. Fischer 303.  
 Schwelwasser, Bestimmung 302.  
 Schwerbenzol 225, 227.  
 — Eigenschaften 212.  
 Schweröl, Eigenschaften, Bestandteile u. Untersuchung 217.  
 Scopolaminhydrobromid 964.  
 Secale cornutum 729.  
 Sedimentation von Solen 1273.  
 Sedimentationsgeschwindigkeit von Solen 1274.  
 Sedimentationsgleichgewicht von Solen 1275.  
 Seife, Bestimmung in Schmierfetten 515.  
 — in Mineralschmierölen 495.  
 Seifen 666.  
 — Ausgiebigkeit 681.  
 — Bestimmung der Schaumfähigkeit 681.  
 — Bestimmung des Gesamtalkalis 673.  
 — Bestimmung des Gesamtfettes 670.  
 — Bestimmung von Alkohol 678.  
 — Bestimmung von Bor-säure 677.  
 — Bestimmung von Harzsäuren 673.  
 — Bestimmung v. Nebenbestandteilen (Beimengungen, Füllstoffen, Zusätzen) 676.  
 Seifen, Bestimmung von Persalzen 677.  
 — Bestimmung v. Riechstoffen 679.  
 — Bestimmung von Silikaten 677.  
 — Bestimmung von Wasser 675.  
 — Bestimmung v. Zucker 678.  
 — für die Seidenfärberei 682.  
 — Glycerinbestimmung 677.  
 — in Fetten 536.  
 — Nachweis von Formaldehyd 679.  
 — Nachweis und Bestimmung von Phenolen u. Kresolen 679.  
 — pharmazeutische 760.  
 — Probenahme 668.  
 — Prüfung des Gebrauchswertes 680.  
 Seifenanalysator von Stiepel 670.  
 Seifengrundlage für konsistente Fette 450.  
 Seifenöle von der Erdölverarbeitung 437.  
 Seignettesalz 1180.  
 Seilschmiere, Lieferungsbedingungen 518.  
 Selbstentzündbarkeit von Wollschmälzmitteln auf der Gewebefaser 630.  
 Samen Sinapis 743.  
 Semina 742.  
 Senegawurzel 747.  
 Senf, schwarzer 743.  
 Senfleinwand 768.  
 Senföl, natürliches und künstliches 803.  
 Senfölbestimmung in schwarzem Senf 743.  
 Senfpapier 768.  
 Senfsamensorten, Grenzwerte 745.  
 Senneblätter 736.  
 Sergers Reagenzz. Unterscheidung pflanzlicher u. tierischer Fette 606.  
 Sesamin, optisches Drehungsvermögen 553.  
 Sesamöl, Kennzahlen 609.  
 — Nachweis 607.  
 — optisches Drehungsvermögen 485.  
 Shale Oil für die Kautschukindustrie 1212.

- Shukoffs Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Naphthalin 250.
- Shukoffkölbchen 545.
- Siebfilter 1286.
- Sikkative 636.
- flüssige 638.
- Silber, kolloidales 1063.
- nucleinsaures 1064.
- Silber-Salvarsan 1001.
- Silberoxyd als Absorptionsmittel für Kohlenoxyd 32.
- Silberpräparate, pharmazeutische 1059.
- Sitosterin, optisches Drehungsvermögen 553.
- Skatol 818.
- Smaragdgrün 977.
- Sojabohnen, Proteinfaktor 620.
- Sojabohnenöl, Kennzahlen 609.
- Solaröl, Leuchtkraft 312.
- Nachweis in Petroleum 386.
- Sole 1271.
- ausfrieren 1309.
- mechanisch-analytische Methoden 1273.
- Sedimentationsgeschwindigkeit und Teilchengröße 1274.
- Zentrifugierung 1276.
- Soltsiensche Reaktion zum Nachweis von Sesamöl 607.
- Solventnaphtha für die Kautschukindustrie 1212.
- Sonnenblumenöl, Kennzahlen 609.
- Spaltultramikroskop nach Siedentopf und Zsigmondy 1305.
- Spaltungsgrad von technischen Fettsäuren 657.
- Spanischer Pfeffer 737.
- Spanisch Hopfenöl 804.
- Sparteinsulfat 965.
- Speisefette, Prüfung auf fremde Farbstoffe 621.
- Prüfung auf Konservierungsmittel 621.
- Qualitätsprüfung 620.
- Speiseöle, Untersuchung 625.
- Spez. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$ , Berechnung 485.
- Spez. Gewicht, Bestimmung bei hoher Temperatur 333.
- — Bestimmung nach der Alkoholschwimmethode 541.
- — Bestimmung von Erdöl 332.
- Umrechnung d. Dichte  $(\frac{15}{15})$  auf Dichte  $(\frac{15}{4})$  540.
- Spez. Wärme, Bestimmung von Erdöl 337.
- von Erdöldestillaten, Abhängigkeit von der Temperatur 338.
- Spiköl 804.
- Spindelöle 446.
- Spinnöle 450, 628.
- Spinnprobe von Morawski u. Demski für Walkseifen 682.
- Spiritogen 830.
- Spiritus Aetheris nitrosi 1086.
- saponatus formalinus 1156.
- Spontane Ultrafilter nach Ostwald 1291.
- Sprengelsches Pyknometer 333.
- Spritöl 830.
- Squalen-Bestimmung in Ölen 603.
- Stärke, Nachweis in Seifen 678.
- Stahlwerksteer 288.
- Stalagmometer 468.
- Stalagmometrie 1311.
- Stammersches Colorimeter 377.
- Standöl 632.
- Starklicht, Leuchtkraft 130.
- Staubbindende Öle 404.
- Staufferfette 448.
- Stearin-Bestimmung in Stearin-Paraffin-gemischen 320.
- Stearin-Nachweis in Wachs 697.
- Stearin zum Härten von Paraffin 320.
- Stearine, Untersuchung 660.
- Stearingudron 661.
- Stearinkerzen 664.
- Stearin-Paraffin-Mischungen, Schmelzpunkte 665.
- Stearinpech 661.
- Unterscheidung von Wollpech 424.
- Stearinsäure, Bestimmung 591.
- Stechapfelblätter 736.
- Steighöhe, capillare, Messung mit Capillarimeter nach v. Dallwitz-Wegener 470.
- Steinkohlengas, Heizwert 113.
- Zusammensetzung 26.
- s. a. Leuchtgas.
- Steinkohlenpeche, Schwefelgehalt 428.
- Steinkohlenteer, die Industrie des — 183.
- Unterschied von Holzteer 425.
- Steinkohlenteere, Phenolgehalt 260.
- Unterscheidung von Braunkohlenschwel- u. Braunkohlenurteer 315.
- Steinkohlenteeröle, Unterscheidung von Erdöl u. Braunkohlenteerölen 313.
- Unterscheidung v. Mineralölen 502.
- Steinkohlenteerpech 220, 292.
- Nachweis in Erdölpech 428.
- neben Natur- u. Erdöl-asphalt 429.
- Unterscheidung von Asphalt und anderen Pechsorten 296.
- Unterscheidung der verschiedenen — 429.
- Unterscheidung von verschiedener Herkunft 295.
- Steinkohlenurteer, Unterscheidung v. Steinkohlenteer 429.
- Sterine, Jodzahlen 578.
- Nachweis u. Bestimmung in Fetten u. Ölen 599.
- Sternanisöl 804.
- Stickstoffbestimmung in Leuchtgas, abgekürztes Verfahren 64.
- Stiepels Trockenapparat 534.
- Stigmasterin, optisches Drehungsvermögen 553.

- Stinkasant, Grenzwerte u. Anforderungen 721.  
 Storch-Liebermannsche Reaktion auf Harzöle 500.  
 Stovain 1079.  
 — Unterscheidung v. Cocain 936.  
 Straßengas siehe Leuchtgas.  
 Straßenphotometer von Krüss 132.  
 Straphantin, Kombe — und Gratus — 1033.  
 — krist. nach Thoms 1033.  
 Strychninnitrat 966.  
 Stufwachs 440.  
 Styracin 819.  
 Styrax, Grenzwerte und Anforderungen 718.  
 Styron 819.  
 Subcutin 1077.  
 Sublimat siehe Quecksilberchlorid.  
 Sublimatpastillen, Bestimmung des Quecksilberchlorids 1047.  
 Subphosphat, Bestimmung neben Hypophosphiten, Phosphaten und Phosphiten 1143.  
 Succinit, Kennzahlen 643.  
 Sucrol 867.  
 Sudan IV. 981.  
 Süßholz 746.  
 Süßkraft von Saccharinpräparaten 866.  
 Süßstoff „Höchst“ 861.  
 Süßstoffe, künstliche 861.  
 o-Sulfamidobenzoesäureanhydrid 861.  
 Sulfanilsäure 893.  
 Sulfid-Bestimmung in Gaswasser 166.  
 Sulfid-Bestimmung in Gaswasser 166.  
 Sulfitmethode von Burgess zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen 785.  
 Sulfitepehlösungen als Bohrölersatz 526.  
 Sulfonal 1139.  
 Sulfurierbarkeit, Bestimmung der — von Destillaten der Peche 428.  
 Suspensoide 1271, 1297.  
 Sykose 861.
- Taka-Diastase 1008.  
 Talg, Säure-, Verseifungs- u. Verhältniszahl 697.  
 Talgkerzen 664.  
 Talgtiter 544.  
 Tannin 1140.  
 Tanninreaktiv nach Weingärtner 978.  
 Tauchfilter für Ultrafiltration 1293.  
 Tausend-Korn-Gewicht 617.  
 Technisches Gasvolum, Umrechnungsformel 67.  
 Teer, Bestimmung von freiem Kohlenstoff 157.  
 — Bestimmung v. Naphthalin 158, 251.  
 — präparierter 288.  
 — von der Gasfabrikation 156.  
 — Wasserbestimmung 156.  
 — s. a. Braunkohlenteer 305.  
 Teerartige Destillationsrückstände 415.  
 Teerdampf in Leuchtgas 103.  
 Teere, Bestimmung des Anthracengehaltes 204.  
 — Bestimmung des freien Kohlenstoffs 196.  
 — Bestimmung des Naphthalingehaltes 203.  
 — Bestimmung des spez. Gewichtes 195.  
 — Bestimmung des Wassergehaltes 198.  
 — Bestimmung v. Schwefel 204.  
 — elementare Zusammensetzung 184.  
 — freier Kohlenstoff 185.  
 — Kennzeichnung d. verschiedenen Teere 186.  
 — Nachweis fremder — in Erdölpechen 422.  
 — Probedestillation 202.  
 — Probenahme 194.  
 — spez. Gewichte 184.  
 — Viscosität 184.  
 — vom Coalite- u. Delmonteprozess 191.  
 — Untersuchung der Roh-teere 193.  
 Teerfettöle 219, 287.  
 Teerfirnis 291.  
 Teeröl, Bestimmung von Naphthalin 251.
- Teeröle in fetten Ölen 603.  
 — schwere 280.  
 Teerzahl von Mineralschmierölen 491.  
 — von Transformatorenölen 403.  
 Temperaturmessung im Retortenofen der Gasfabrikation 8.  
 Tempeliöl 797.  
 Terpentin, Grenzwerte u. Anforderungen 719.  
 Terpentinöl, Bestimmung von Benzol, Petroleum u. Petroldestillation 241.  
 — Nachweis in ätherischen Ölen 787.  
 — Nachweis in Benzin 370.  
 — Nachweis von Benzol u. Homologen 375.  
 — Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff 375.  
 — Nachweis von Tetralin und Decalin 375.  
 — Nachweis von Verfälschungen 805.  
 — Untersuchung 372.  
 Terpentinöle 804.  
 Terpentinölersatzmittel 372.  
 — Bestimmung v. Benzin 373.  
 Terpineol 818.  
 Terpinylacetat 818.  
 — Nachweis in ätherischen Ölen 790.  
 „Tetra“ 834, 844.  
 — Nachweis in Terpentinöl 375.  
 Tetrachloräthan, sym. 835.  
 Tetrachloräthylen 836.  
 Tetrachlorkohlenstoff 844.  
 — Nachweis in Terpentinöl 375, 805.  
 Tetrahydronaphthalin, asym. 837.  
 Tetralin 361, 837.  
 — Erkennung in Terpentinöl 375.  
 — extra 837.  
 Tetralinessenz 838.  
 Tetramethylthionchlorid 979.  
 Tetrapol 651.  
 Tetronal, Nachweis in Sulfonal 1139.  
 Textilöle 522.  
 Textilseifen 668.

- Thebainhydrochlorid 967.  
 Theobromin 968.  
 — Unterscheidung von Coffein 947, 969.  
 — Unterscheidung von Theophyllin 973.  
 Theobrominnatriosalicylat 970.  
 Theophyllin 972.  
 Thermometer, Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden 346.  
 — nach Fu<sub>ss</sub> 363.  
 Thetameter zur Bestimmung des Randwinkels 471.  
 Thiocoll 1124.  
 Thiophen-Bestimmung 235.  
 — in Handelsbenzolen 226.  
 — Nachweis mit Isatin-Schwefelsäure 370.  
 Thiophene, Laubenheimersche Reaktion 440.  
 — Nachweis u. Bestimmung in Handelsbenzolen 234.  
 Thiosulfatbestimmung in Gaswasser 166.  
 Thiotolen, Nachweis 234.  
 Thioxen, Nachweis 234.  
 Thorbestimmung in unabgebrannten Glühlichtstrümpfen 136.  
 Thoriumnitrat für Glühstrümpfe 134.  
 — Nachweis von Cer, Didym, Lanthan, Yttrium u. Zirkon 135.  
 Thoriumoxyd, Bestimmung in Thoriumnitrat 134.  
 Thoriumoxyd für d. Röntgendurchleuchtung 1041.  
 Thymianöl 805.  
 Thymol 818, 1141.  
 Thymolphthalein als Indikator 423, 559.  
 Tieftemperatur-Steinkohlenteeröle, Verhalten 313.  
 Tieftemperaturteer 183, 190.  
 Tierische Fette, Unterscheidung von Pflanzenfetten 605.  
 Tierfette, Kennzahlen 613.  
 Tierkohle 912.  
 Tinctura Digitalis, Digitalinbestimmung 775.  
 — Ipecacuanhae, Emetinbestimmung 775.  
 — Opii, Morphinbestimmung 775.  
 — Strychni 776.  
 Tinkturen, Grenzwerte f. Säurezahlen, Verseifungszahlen u. Trockenrückstand 774.  
 — pharmazeutische 763, 773.  
 Tintometer, Farbmesser f. Schmieröle 451.  
 — von Lovibond 533.  
 Toiletteseifen 667.  
 Tollkirschenblätter 733.  
 Tollkirschenwurzel 745.  
 Toluol, fraktionierte Destillation 230.  
 — Nachweis geringer Mengen in Reinbenzol 241.  
 — reines 223.  
 Tortelli-Jaffe-Reaktion zum Nachweis von Tranen 607.  
 Tovotefett 448.  
 Tovotefette, Untersuchungsgang 512.  
 Trane, geruchslos gemachte 634.  
 — Kennzahlen 613.  
 — oxydierte 648.  
 — polymerisierte 634.  
 — Unterscheidung v. anderen Fetten 606.  
 Transformatorenöle 400.  
 — Bänderprüfung 404.  
 — Nachweis v. Schwefel 403.  
 — Teerzahl 403.  
 — Verteerungsprobe 403.  
 Transmissionsschmieröle 447.  
 Trasulfan 439.  
 Traubenkernöl, Kennzahlen 609.  
 Traubenzucker 894.  
 Traubesche Tropfröhre zur Ermittlung d. Oberflächenspannung 468.  
 Tréfle 818.  
 Treiböle 398.  
 — Untersuchung 284.  
 Treibriemenadhäsionsfette 512.  
 „Tri“ 836.  
 Triacetyloxyhydrochinon als Absorptionsmittel f. Sauerstoff 32.  
 Triaminophenolchlorhydrat 860.  
 Tribromphenolreaktion 262.  
 Tribromphenolwismut 1075.  
 Trichloräthylen 836.  
 Triglyceride, Berechnung des Glyceringehaltes aus der Verseifungszahl 581.  
 — Nachweis einzelner — 596.  
 Trikesol Schering 261.  
 Trimethylbenzole, Trennung der Isomeren nach Jacobsen 232.  
 Trimethylenglykol in Glycerin 695.  
 Trinidadasphalt 298.  
 Trional, Nachweis in Sulfonal 1139.  
 Trioxymethylen 1132.  
 Trockenapparat von Stiepel 534.  
 Trockenrückstand v. Tinkturen, Grenzwerte 774.  
 Trockenstoffe für die Firnisfabrikation 636.  
 Tropacocain, Unterscheidung von Cocain 935.  
 Tropacocainhydrochlorid 973.  
 Tropen-Perhydrol 897.  
 Tropfenzählmethode 1311.  
 Tropfpunktapparat nach Ubbelohde 527.  
 Troutonsche Formel zur Berechnung der Verdampfungswärme 339.  
 Trübungsmitel für die Kerzenfabrikation 666.  
 Trypaflavin 982.  
 Trypanblau 983.  
 Trypanrot 983.  
 Trypsin 1019.  
 Tschelekeneceresin 442.  
 Türkischrotöle 650.  
 Tungoxyn 647.  
 Tungoxysäure 647.  
 Turbinenöle, Emulgierprobe 495.  
 Twitchellsche Kalilauge 374.  
 Tyndallmeter von Mecklenburg 1303.  
 Tyndallmetrie 1301.  
 Tyndallphotometer von Sekera 1305.

- Ubbelohde-Holdesches Capillarviscosimeter 465.
- Ubbelohdes Formel zur Umrechnung v. Englergraden in absolute Zähigkeit 455.
- Überführungsapparat von Coehn 1295.
- Uffelmannsche Reaktion auf Milchsäure 1130.
- Ultrafilter 1286.
- Anwendung in der Praxis 1289.
- Bestimmung d. Porenweite 1289.
- spontane nach Ostwald 1291.
- Ultrafiltration 1285.
- nach Bechhold 1287.
- nach Wegelin 1291.
- pulsierende 1291.
- Ultramikroskopie 1305.
- der Gele 1313.
- Umestern von Fetten 532.
- Ungesättigte Bestandteile in Handelsbenzolen 238.
- Union-Gascalorimeter 119.
- Universalphotometer von Bloch 134.
- Unquenta 766, 776.
- Unquantum Hydrargyri album, cinereum u. rubrum, Quecksilberbestimmung 777.
- Unterfeuerung (Brennstoffverbrauch) bei Retortenöfen 10.
- Unterphosphorige Säure 1142.
- — zum Arsennachweis 1110.
- Unverseifbares einiger Lackharze 643.
- in Fetten und Ölen 599, 584.
- in Fetten u. Ölen, Werte 609.
- von Fetten u. Wachsen, die wichtigsten Bestandteile des — 604.
- Urteer 183, 190.
- Bestimmung des Gehaltes an viscosen Ölen 206.
- Bestimmung von Paraffin 207.
- Nachweis des Fehlens von Naphthalin 205.
- Urteer, Untersuchung 205.
- s. a. Teere.
- Vakuumwechselvorlage nach Kohen 342.
- Valentas Reaktion zur Unterscheidung von Steinkohlenteeröle von Mineralölen 502.
- Valeriansäure 1145.
- Valeriansäureamylester 1146.
- Vanillin 819.
- Vaselin 410.
- Aufnahmefähigkeit f. Sauerstoff 411.
- gelbes, Prüfung 411.
- künstliches 410.
- Unterscheidung v. natürlichem u. künstlichem 411.
- Viscosität 411.
- weißes, Prüfung 411.
- zollamtliche Unterscheidung von Paraffinöl u. ähnlichen Produkten der Mineralölindustrie 412.
- Vaselinöl 410.
- galizisches 412.
- russisches 412.
- Vasolinente 767.
- Vegetabilien 730.
- Verapol 651.
- Verbrennung, neutrale 6.
- Verbrennungszone, neutrale, Ermittlung der — — nach Pfeiffer 7.
- Verdampfbarkeit von Schmierölen 477.
- Verdampfungsprober nach Holde f. Schmieröle 478.
- Verdampfungswärme, totale 338.
- — von Erdölestillaten, Bestimmung 338.
- Verdunstungsgeschwindigkeit der Handelsbenzole 241.
- Vergasungswert von Gasölen, Bestimmung 395.
- Vergüteöl 518.
- Verhältniszahlen von reinen Wachsen u. den gebräuchlichsten Verfälschungsmitteln 697.
- Verharzungskonstanten, Kisslingsche 491.
- Verharzungsvermögen v. Mineralschmierölen 490.
- Verkokungsprobe v. Kohlen 13.
- Verkokungszahl von Mineralschmierölen 491.
- Veronal 1065.
- Veronal-Natrium 1067.
- Verseifung in der Kälte nach Henriques 563.
- Verseifungszahl 703.
- Bestimmung n. Marcussou 423.
- Gesamt- 707.
- — (fraktionierte Verseifung) 703.
- von Fetten, Ölen und Wachsen 561.
- von Harzen, Balsamen u. Gummiharzen 706.
- von Pechen 297.
- Verseifungszahlen einiger Lackharze 643.
- gebläserter Öle 645.
- Grenzwerte f. Tinkturen 774.
- reiner Degrassorten 649.
- von Fetten, Ölen und Wachsen, Werte 609.
- von reinen Wachsen u. den gebräuchlichsten Verfälschungsmitteln 697.
- Verteerungszahl von Mineralschmierölen 491.
- Verunreinigungsquotient bei Rohweinstein und Weinhefen 1176.
- Viscose Öle, Bestimmung in Urteer 206.
- Viscosimeter 454.
- für Kautschuk nach Frank u. Markwald 1203.
- für Petroleum nach Ubbelohde 379.
- nach Cochius 553.
- nach Engler 455.
- nach Fernbach 1118.
- von Fischer für Cumaronharze 245.
- von Holde 461.
- von Mallison 219.
- von Redwood, Umrechnung der Ausflußzeiten auf Englergrade 461.
- von Saybolt, Umrechnung der Ausfluß-

- zeiten auf Englergrade 461.
- Viscosimeter von Valenta 554.
- Viscosität, Bestimmung mittels des Capillarviscosimeters 464.
- Bestimmung mittels d. Zehntelgefäßes nach Ubbelohde 460.
- kolloider Lösungen 1310.
- Umrechnung der auf anderen Viscosimetern bestimmten Zähigkeiten auf Englergrade 461.
- von Fetten und Ölen 553.
- von Schmierölen 454.
- von verschiedenen Teersorten 184.
- Viscositätsbestimmung m. dem Kugelfallapparat von Stange 466.
- von Rohkautschuk 1202.
- Vitalische Probe auf Mellassespiritus 829.
- Volto 448.
- Vulkanisation des Kautschuks 1199, 1205.
- Vulkanisationsbeschleuniger 1207.
- Vulkanisationskoeffizient 1243.
- Vulkanisationsverfahren mittels Schwefelchlorür 1206.
- von Peachy 1206.
- Vulkanisierte Gummiwaren s. Gummiwaren.
- Vuzin 930.
- Wachholderbeeren 738.
- Wachholderbeeröl 805.
- Wachholderteer 427.
- Wachs, Weinwurmsche Probe 697.
- Wachse 529.
- Acetylzahl 567.
- Acetylzahlen, Werte 615.
- Bestimmung der Alkohole 602.
- Bestimmung des Unverseifbaren 585.
- die wichtigsten Bestandteile des Unverseifbaren 604.
- Wachse, Einteilung in Gruppen 605.
- Erstarrungspunkte 615.
- Esterzahl 565.
- Fettsäuregehalt, Werte 616.
- Hehnerzahl 566.
- Hydroxylzahl 570.
- Jodzahlen 615.
- Kennzahlen 615.
- Kennzahlen der Fettsäuren 616.
- Kohlenwasserstoffe 602.
- kritische Lösungstemperatur 558.
- Löslichkeit 555.
- Nachweis von Karnaubawachs 698.
- Nachweis von Stearin 697.
- Probenahme 530.
- Refraktionswerte 615.
- Reichert-Meißl-Zahlen 615.
- Säurezahl 558.
- Säurezahlen, Werte 615.
- Schmelzpunkte 615.
- spez. Gewichte 615.
- Verseifungszahl 561.
- Verseifungszahlen, Werte 615.
- Wachskerzen 664.
- Wachskuchenmethode z. Bestimmung der Hehnerzahl 566.
- Wachswaren 696.
- Wärmeverlust durch Abgase 10.
- Wagenfette 511.
- Walkseifen, Spinnprobe 682.
- Wallfischtran, Kennzahlen 613.
- Wallnußöl, Kennzahlen 609.
- Walrat, Kennzahlen 615.
- kritische Lösungstemperatur 558.
- Walratkerze, englische 123.
- Walratkerzen 664.
- Walratöl, geblasenes, Kennzahlen 645.
- Kennzahlen 615.
- Waltonöl 647.
- Walzenbriketts 511.
- Wanners Pyrometer 9.
- Waringtonsche Methode zur Bestimmung d. Gesamtweinsäure in Rohweinstein usw. 1173.
- Waschflasche von Dreheschmidt 99.
- Waschmittel in Pulverform 668.
- Sauerstoff entwickelnde 668.
- Waschöl bei der Gasfabrikation 153.
- Wasser, destilliertes, Prüfung nach dem deutschen Arzneibuch V. 750.
- Wasser-Bestimmung in Erdöl nach Marcusson 341.
- in Seifen 675.
- in Speisefetten 621.
- in Teer 156.
- in Teeren und Ölen nach Marcusson 200.
- Wasser-Interferometer v. Löwe 1307.
- optische leeres 1306.
- Wärmeleitzahl, spezif. Wärme u. Verdampfungswärme 518.
- Wassergas, Zusammensetzung 26.
- Wassergasteer 188.
- s. a. Teere.
- Wasserstoff, Absorptionsmittel 33.
- Wasserstoff-Bestimmung in Leuchtgas 50, 61.
- Explosionsbereich für Wasserstoff-Luft-Mischungen 366.
- neben Kohlenoxyd, Bestimmung durch Verbrennung 36.
- neben Kohlenoxyd u. Methan, Bestimmung durch Verbrennung 36.
- Wasserstoffgehalt v. Gasölen 22.
- Wasserstoffsperoxyd 897.
- Bestimmung neben Perschwefelsäure 990.
- in fester Form 901.
- Water White 376.
- Waterproof-Firnis 640.
- Weichgummi 1205.
- vulkanisierter, Alterungsproben 1265.

- Weichgummiprüfung 1254.  
 Weichheitsmesser für Asphalte usw. 418.  
 Weichkautschukwaren, Analyseingang 1231.  
 Weichparaffin 413.  
 Weichpech 220, 292.  
 Weingärtner's Tanninreaktiv 978.  
 Weinhefen, Untersuchung 1172  
 Weinsäure, Bestimmung in Weinhefen u. Rohweinstein 1173.  
 — Bleibestimmung 1184.  
 — Industrie 1170.  
 — Unterscheidung und Trennung v. Citronensäure 1188.  
 — Untersuchung 1179.  
 Weinsäurelaugen 1178.  
 Weinstein, Arsenbestimmung 1183.  
 — Bleibestimmung 1184.  
 — reiner 1180.  
 — Roh-, Untersuchung 1171.  
 Weinwurmsche Probe 697.  
 Weißgerberdegras 648.  
 Wertzahl von Kohlen 18.  
 Westphalsche Wage zur Bestimmung des spez. Gewichtes bei hoher Temperatur 333.  
 Wiener Methode zur Untersuchung von Fetten 539.  
 Wijssche Jodlösung 575.  
 Winkelphotometer nach Drehschmidt 130.  
 Wintergrünöl, künstliches 818, 1053.  
 Wismutcarbonat, basisches 1073.  
 Wismutgallat, basisches 1073.  
 Wismutnitrat, basisches 1070.  
 Wismutsalicylat, basisches 1072.  
 Wismutsubcarbonat 1073.  
 Wismutsubgallat 1073.  
 Wismutsubnitrat 1070.  
 Wismutsubsalicylat 1072.  
 Wismuttribromphenolat 1075.  
 Wollfett in Mineral-schmierölen 499.  
 — Kennzahlen 615.  
 Wollölprüfer v. Mackey 630.  
 Wollpech, Unterscheidung von Stearinpech 424.  
 — Zusammensetzung 663.  
 Wollschmälzmittel 628.  
 Wollspickmittel 628.  
 Wurmsamenöl, amerikanisches 806.  
 Wurzeln 744.  
 Wurzelstöcke 747.  
 Xanthogenatmethode zur Bestimmung v. Schwefelkohlenstoff 233.  
 Xylenol 261.  
 Xylol, Roh-, Siedegrenzen 226.  
 Xylole 225.  
 — Bestimmung v. Metaxylyl u. Paraxylyl in Handelsxylyl 231.  
 — fraktionierte Destillation 230.  
 — Trennung der drei Isomeren 231.  
 Xylolmoschus 816.  
 Yara-Yara 817.  
 Ylang-Ylangöl 806.  
 Yohimbin 974.  
 Yttrium, Erkennung in Thoriumnitrat 135.  
 Zähflüssigkeit von Petroleum 379.  
 Zähigkeit, absolute, Berechnung aus Englergraden 455.  
 — absolute u. spezifische 455.  
 — kolloider Lösungen 1310.  
 — nach Lamansky-Nobel 461.  
 — Umrechnung der auf anderen Viscosimetern bestimmten Zähigkeiten auf Englergrade 461.  
 — von Fetten und Ölen 553.  
 — von Pechen 295.  
 — von Schmierölen 454.  
 Zeißches Butterrefraktometer 548.  
 Zentrifugieren, fraktioniertes von Kolloidlösungen 1277.  
 Zentrifugierung v. Solen 1276.  
 Zermüßungsprüfer nach Martens für Weichgummi 1263.  
 Zimt 741.  
 Zimtaldehyd 819.  
 Zimtalkohol 819.  
 Zimtöl 806.  
 Zimtsäure 910.  
 Zimtsäureäthylester 819.  
 Zimtsäurebenzylester 819.  
 Zimtsäuremethylester 819.  
 Zimtsäurezimetester 819.  
 Zinknatriumhydrosulfid 888.  
 Zinkperhydrol 906.  
 Zinksuperoxyd 906.  
 Zinnchlorürlösung z. Nachweis von fremden Farbstoffen in Speisefetten 621.  
 Zinnober-Bestimmung in Kautschukmischungen 1229.  
 Zinnober für die Kautschukindustrie 1216.  
 Zirkon, Erkennung in Thoriumnitrat 135.  
 Zirkonerde für die Röntgendurchleuchtung 1042.  
 Zirkonoxyd für d. Röntgendurchleuchtung 1042.  
 Zollamtliche Prüfung von Erdölen auf Paraffin 352.  
 Zolltechnische Prüfung v. Erdöldestillaten 344.  
 Zuckerbestimmung in Seifen 678.  
 Zuckerin 861.  
 Zugmesser von Hudler 10.  
 Zugmessung bei Retortenöfen 10.  
 Zylinderöl 413.  
 — I, II u. III, Eigenschaften und Verwendung 449.  
 Zylinderöle, Flammpunktbestimmung 483.