

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 13.

## Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode.

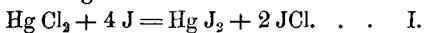
Von  
Dr. J. J. A. Wijs.

Die Vorgänge bei der Bereitung, Aufbewahrung und Verwendung der Hübl'schen Jodlösung sind bekanntlich noch nicht genügend aufgeklärt. Durch folgende Betrachtungen und Experimente hoffe ich, etwas dazu beizutragen.

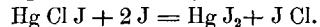
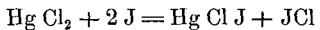
### 1. Bereitung der Lösung.

1. Bereitet man sich eine Hübl'sche Lösung, fügt also alkoholische Sublimat- und alkoholische Jodlösung zusammen, so ist anfänglich nur eine Reaction möglich<sup>1)</sup>, nämlich Substitution von einem Theile des Chlors durch Jod. Das hierbei frei werdende Chlor muss sich natürlich mit dem anwesenden Jod verbinden und zwar, weil Jod (wie es die Farbe beweist) in Überschuss vorhanden, zu Monochlorjod,  $\text{JCl}$ . Ephraim (d. Z. 1895, 254) hat schon die Anwesenheit dieses Körpers in der Hübl'schen Lösung angenommen und zu beweisen versucht und schreibt ihm das Vermögen zu, an Fette zu addiren.

Diese Jodchloridbildung ist nicht eine einseitige Reaction, sondern strebt einem Gleichgewichte zu. Es versinnlicht dies folgende Gleichung:



Vielleicht entsteht noch ein Zwischenproduct  $\text{Hg ClJ}$  und muss die Gleichung lauten:



Für unsere weiteren Betrachtungen hat es kein Interesse, ob das Zwischenproduct  $\text{Hg ClJ}$  entsteht oder nicht. Ich werde mich deshalb allein an die Gleichung I halten.

Dass wirklich die Reaction zwischen Sublimat und Jod zu einem Gleichgewichte führt, dafür spricht noch folgende Thatsache. Man kann sich eine Lösung, die von der nach Hübl's Vorschrift bereiteten nicht unterschieden ist, herstellen durch Auflösen von  $\text{Hg J}_2$  in  $\text{JCl}$ -Lösung. Eine  $\text{JCl}$ -Lösung bereitet man sich am besten und einfachsten

<sup>1)</sup> Jod wirkt bekanntlich auf Alkohol nicht oder nur äusserst langsam ein.

nach Seeliger (Pharm. Centr. 1894, 89). Man löst 6,25 g Jod in 500 cc Alkohol und führt einen nicht zu starken Chlorstrom hindurch. Wenn fast alles Jod zu Chlorjod geworden ist, wird die Farbe ziemlich schnell schwächer und schwächer und nach einiger Übung gelingt es leicht, den richtigen Farbenton zu treffen, wobei der Titer der Flüssigkeit, nach Jodkalium- und Wasserzugabe mit Hyposulfitlösung titriert, gerade zweimal grösser geworden ist. Es ist also  $\text{JCl}$  gebildet worden, nicht, wie Seeliger meint,  $\text{JCl}_3$ .

In diese Lösung bringt man nun sofort die berechnete vorher abgewogene Menge fein zerriebenes Quecksilberjodid und schüttelt, bis dieses sich gelöst hat. Es scheidet sich dabei, wie es die Farbe deutlich verrät, viel freies Jod aus, natürlich unter Bildung von Sublimat nach Gleichung I.

Mit der so hergestellten Lösung habe ich, nachdem sie 24 Stunden alt war, eine Jodzahlbestimmung im Erdnussöl (H'sche Jodzahl 86,5) ausgeführt, ganz nach Holde's Vorschrift:

Titer der Lösung <sup>2)</sup>	48,20 J
Angewandte Ölmenge	0,2202 g
Gefundene Jodzahl	86,6

Wo man also, gleichgültig ob man von Sublimat und Jod oder von Quecksilberjodid und Chlorjod ausgeht, zur gleichen Hübl'schen Lösung gelangt, die nicht einfach Sublimat und Jod neben einander enthält, da muss ein Gleichgewicht zwischen diesen vier Körpern bestehen. Die Farbe der Lösung deutet darauf hin, dass das System  $\text{Hg Cl}_2 + \text{J}$  in grösserer Concentration vorhanden ist, als das andere.

2. Die Hübl'sche Lösung enthält also Jodchlorid und daneben befindet sich das Wasser

<sup>2)</sup> Ich werde immer den Titer einer Hübl'schen Lösung angeben durch eine Zahl mit Beifügung des Buchstabens J. Diese Zahl bedeutet die Anzahl cc  $\frac{1}{10}$  N-Hyposulfitlösung, nötig zur Bindung des freien und des durch Jodkaliumzufügung ausgeschiedenen Jodes aus 25 cc der Lösung. Wo nötig, werde ich durch eine zweite Zahl mit Beifügung des Buchstabens S den Gehalt angeben an überschüssiger (siehe weiter unten) Salzsäure in 25 cc der Lösung, gemessen in cc  $\frac{1}{10}$  Normal. Diese Zahl wird bestimmt, indem man unmittelbar nach der Titerbestimmung concentrirte Kaliumjodatlösung zufügt und das jetzt ausgeschiedene Jod wieder mit Hyposulfitlösung titriert.

des Alkohols. Natürlich greift dieses das Jodchlorid an und zwar nach der Gleichung

$$\text{J Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HJO} \quad \dots \quad \text{II.}$$

Dass auch hier eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt, dafür sprechen folgende Gründe: Jodchlorid wird bekanntlich durch Wasser langsam zu Salzsäure, Jod und Jodsäure umgesetzt. Enthält aber das Wasser Salzsäure, so ist diese Reaction bedeutend langsamer und wird bei genügendem Salzsäuregehalt fast aufgehoben. Dies stimmt ganz überein mit der Gleichgewichtsidee. Je mehr Salzsäure, desto weniger unterjodige Säure, desto langsamer also die Umsetzung zu Jodsäure und freiem Jod. Das Gleichgewicht selbst stellt sich wahrscheinlich sehr schnell ein.

Lenssen und Löwenthal (J. prakt. 1862, 216) haben die Einwirkung von Wasser auf Jodchlorid studirt und dabei eine Jodsauerstoffverbindung gefunden von geringerem Sauerstoffgehalt als  $\text{J}_2\text{O}_3$ .

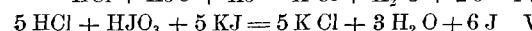
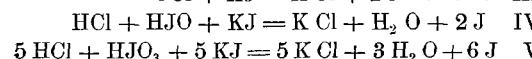
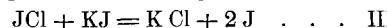
Mehr als die unterjodige Säure selbst sind ihre Alkalosalze studirt worden<sup>3)</sup>. Es bilden sich auch diese nur bei einer Gleichgewichtsreaktion. Das unterjodige Säuremolekül, oder richtiger das  $\text{JO}$ -Ion, scheint so instabil zu sein, dass es nur bei fortwährendem Zerfall und Bildung, also bei einem Gleichgewicht bestehen kann.

Die Umsetzung zu Jodsäure bez. Jodat findet nach einer einseitigen Reaction statt<sup>4)</sup>.

Diese Umsetzung der unterjodigen Säure zu Jodsäure und freiem Jod findet auch in der Hübl'schen Lösung statt, wenn auch nur sehr langsam, wegen der geringen Concentration der unterjodigen Säure. Doch kann die Jodsäuremenge nicht stetig zunehmen, denn wie ein einfacher Versuch lehrt, bildet sich wieder Jodchlorid aus Jodsäure, Jod und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Es ist also ein complicirtes Gleichgewicht vorhanden, dessen Hauptgleichung ist:



3. Zur Titerstellung der Lösung fügt man Jodkalium und Wasser zu; es werden dadurch folgende Umsetzungen veranlasst:



Wenn also in der Lösung keine andern Umsetzungen als die zum Gleichgewicht gehörigen stattgefunden hätten, würde man bei der Titerstellung die ganze ursprünglich zur Bereitung verwendete Jodmenge zurückfinden.

<sup>3)</sup> Man vergleiche Lenssen und Löwenthal, a. a. O., Taylor, Mem. Phil. Soc. Manchester 41 part III, No. 8; Ref. Z. phys. Chemie 24 S. 528.

<sup>4)</sup> Man vergleiche Lenssen und Löwenthal, a. a. O. und Schwicker, Z. phys. Chemie 16 S. 303.

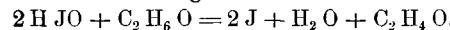
Wäre der verwendete Alkohol selber neutral, so würde man auch nach Ablauf der Titerbestimmung keine freie Säure in der Flüssigkeit finden.

## 2. Zersetzung der Lösung.

Bekanntlich findet man aber nie diese ganze Jodmenge zurück; je älter die Lösung, je kleiner ihr Titer. Die Lösung zersetzt sich und zwar anfänglich schnell, später immer langsamer; und nach Ablauf der Titerbestimmung findet man immer freie Säure.

Schweitzer und Lungwitz (J. Industr. 1895, 130) und Waller (Chemg. 1895, 1831) haben gezeigt, dass ebenso viele Äquivalente Säure entstehen, als Äquivalente Jod verschwinden. Die Summe von beiden ist constant. Ich habe dasselbe gefunden; nur wenn die Lösung sehr alt wird, steigt diese Summe ein wenig. Eine Lösung, die am 7. Januar einen Titer 41,67 J + 3,53 S zeigte, hatte am 20. Mai 23,35 J + 25,70 S. In solchen alten Lösungen lässt sich etwas Essigsäure nachweisen.

Es lässt sich leicht eine Erklärung für dieses Verhalten geben. Die unterjodige Säure<sup>5)</sup> oxydirt den Alkohol zu Aldehyd nach der Gleichung:



Durch diesen Zerfall der unterjodigen Säure und die Bildung von freiem Jod wird natürlich das Gleichgewicht in der Lösung gestört; die Gleichung II lehrt, dass, sobald etwas unterjodige Säure verschwunden ist, neue gebildet werden muss, und zwar so viel, dass immer das Product der Concentration der unterjodigen Säure und der der Salzsäure zu dem des Jodchlorids und des Wassers in gleichem Verhältniss bleibt. Es wird also nicht so viel neue unterjodige Säure gebildet, als verschwunden ist, denn die Salzsäureconcentration nimmt dabei zu und die Jodchloridconcentration verringert sich (zwar wird etwas neues Jodchlorid gebildet nach Gleichung I). Je älter also die Lösung wird, um so mehr Salzsäure und um so weniger unterjodige Säure enthält sie. Mit der Verringerung der unterjodigen Säure nimmt auch die Oxydation des Alkohols, die Ursache von dem Zurückgang des Titers stetig ab. Es wird die Lösung immer haltbarer, je älter sie ist. Vergleicht man aber die Quantitäten Wasser, Alkohol und Jod, so wird man leicht einsehen, dass diese

<sup>5)</sup> Auch die Jodsäure oxydirt den Alkohol. Weil aber dies von untergeordneter Bedeutung ist, werde ich weiter davon schweigen. Man kann leicht eine analoge Betrachtung, wie hier für die Oxydation durch  $\text{HJO}$  folgt, auch für die durch Jodsäure halten.

Titerverminderung nicht endet, bevor alles freie Jod verschwunden ist. Es stimmt dies mit den Erfahrungen von Schweissingen und Marzahn (Pharm. Centr. 28, 146) überein. Zwar kommt bei der Zersetzung der unterjodigen Säure wieder Jod frei, aber auch dieses findet in einer nach Hübl's Vorschrift bereiteten Lösung Sublimat genug zur Wiederumsetzung nach Gleichung I. Diese erfordert für jedes Jodatom  $\frac{1}{4}$  Molekül Sublimat; Hübl nimmt aber etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Mol.

Betrachten wir jetzt den Vorgang der Zersetzung quantitativ. Jedes Molekül unterjodige Säure gibt bei der Titerbestimmung zwei Atome Jod. Bei der Aldehydbildung kommt nur eins frei. Der Titer muss also entsprechend geringer werden. Dagegen kommt auf jedes reducirete Molekül unterjodige Säure ein Molekül Salzsäure, die bei der Titerbestimmung nicht mehr nach Gleichung IV neutralisiert wird, und die also die Lösung nach der Titerbestimmung sauer macht. Diese Salzsäure habe ich oben als überschüssige Säure angedeutet. Es ist deutlich, dass die Titerverminderung und das Entstehen der überschüssigen Säure äquivalent sind. Die Summe des Titers und des Gehaltes an überschüssiger Säure ist also constant; nur wenn bei sehr alten Lösungen ein Theil des Aldehyds entweder durch den Luftsauerstoff oder durch die unterjodige Säure zu Essigsäure oxydiert wird, kann diese Summe etwas steigen.

Es ist jetzt auch deutlich, dass man die Stabilität der Lösung in hohem Grade verbessern kann, indem man von Anfang an die Concentration der unterjodigen Säure so klein wie möglich macht. Dies erreicht Welmans (Pharmzg. 8. Apr. 1893), indem er den Alkohol ganz oder theilweise durch Äther, Äthylacetat oder wasserfreie Essigsäure ersetzt. Er und Waller geben an, dass eine mit absolutem Alkohol bereitete Lösung weit haltbarer ist als die gewöhnliche. Alle diese Vorschläge sind auf Verriingerung der Wasserconcentration zurückzuführen. Ein besseres Resultat erreicht Waller (Chemzg. 1895, 1831), indem er starke Salzsäure zusetzt.

Dass hier die Salzsäure nicht nur als Säure wirkt, oder wie Waller meint, das Wasser bindet oder festhält, geht nicht nur daraus hervor, dass z. B. Schwefelsäure dieselbe Wirkung nicht hat, sondern schon die grosse Farbeveränderung der Lösung bei der Salzsäurezufügung beweist dies. Die dunkle undurchsichtige Hübl'sche Lösung wird durch diese Zufügung bedeutend schwächer gefärbt und selbst in ziem-

lich dicken Schichten durchsichtig. Natürlich muss durch die ausserordentlich hohe Salzsäureconcentration die von der Gleichung II vorgestellte Zersetzung des Jodchlorids so gut wie ganz aufgehoben werden. Falls nicht mehr geschähe, würde die Farbe der Lösung nicht schwächer sein können, wie die einer mit absolutem Alkohol bereiteten. Die Salzsäure hat aber noch eine andere Wirkung. Das Sublimat sowie das Quecksilberjodid sind auch in dieser (alkoholischen) Lösung elektrolytisch dissociirt und man sieht leicht ein, dass es nicht die Cl-Ionen, sondern die nicht dissociirten Moleküle des Sublimats (oder vielleicht auch die Hg Cl-Ionen) sind, die mit dem Jod in Wechselwirkung treten; denn wären es die Cl-Ionen, so würde statt des Sublimats jedes andere Chlormetall benutzt werden können, was bekanntlich nicht der Fall ist. Die grosse Salzsäureconcentration setzt nun die Dissociation des Sublimats sehr bedeutend herab, während sie die des Quecksilberjodids nicht direct beeinflusst. Es muss also das Gleichgewicht in der Richtung der Jodchloridbildung verschoben werden.

Dass wirklich Alkohol von unterjodiger Säure zu Aldehyd oxydiert wird, lässt sich folgenderweise zeigen. Schüttelt man Quecksilberoxyd mit alkoholischer Jodlösung, so entsteht Quecksilberjodid und unterjodige Säure. Filtrirt man diese Lösung, so ist sie in den ersten Augenblicken nur wenig gefärbt, wird aber bald dunkler und scheidet nach etwas längerem Stehen krystallinische Jodsäure aus. Schüttelt man eine solche Lösung mit Quecksilber oder Eisenpulver bis zur Entfärbung und destillirt dann den Alkohol, so kann man im Destillat eine sehr grosse Menge Aldehyd nachweisen.

In gleicher Weise lässt sich in dem Alkohol alter Hübl'scher Lösungen viel Aldehyd nachweisen.

Eine Hübl'sche Lösung, die bei der Mischung den Titer 45,20 J + 0 S hatte, enthielt nach fünf Monaten 23,35 J + 25,70 S. Es war also  $(23,35 + 25,70) - 45,20 = 3,85 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ N.-Essigsäure entstanden und } 45,20 - 23,35 = 21,85 \text{ Jod oder } 10,92$  unterjodige Säure verschwunden. Wäre diese letzte nur zur Aldehydbildung verbraucht, die Essigsäure also durch den Sauerstoff der Luft aus dem Aldehyd entstanden, so müsste der Alkohol

$$\frac{21,85 - 2 \times 3,85}{2} \times 44 \times 0,1 = 31 \text{ mg Aldehyd}$$

pro 25 cc enthalten.

Denkt man sich dagegen alle Essigsäure gleichfalls von der Oxydation durch die

unterjodige Säure stammend, so müsste der Alkohol  
 $\frac{21,85 - 4 \times 3,85}{2} \times 44 \times 0,1 = 14,2$  mg pro 25 cc  
 enthalten.

Ich fand 35 mg pro 25 cc. Der verwendete Alkohol war natürlich nicht absolut frei von Aldehyd.

Schliesslich sei noch folgender Versuch angeführt. Zu je 100 cc einer ganz frischen H ü b l 'schen Lösung ( $48,69\text{ J} + 0,37\text{ S}$ ) wurde gegeben:

I. 50 cc desselben Alkohols, als zur Bereitung gedient hat;

II. 50 cc gesättigte alkoholische Hg J<sub>2</sub>-Lösung;  
III. 50 cc alkoholische Jodlösung (10 cc —

IV. 50 cc derselben  $HgCl_2$ -Lösung, als zur

Bereitung gedient hat;  
V. 50 cc Alkohol, dem 3 Vol.-Proc. starke Salz-

säure zugesetzt war;  
VI. 50 cc Alkohol, der 30 Vol.-Proc. Wasser

enthält; und es wurde von allen diesen Lösungen nach 1, 2, 3, 4, 5 Tagen die Titration ausgeführt.

Die nachstehenden Resultate

Dies ergab folgendes Resultat:

	I	II	III	IV	V	VI							
Zugefügt ist	-	Diff.	Hg J <sub>2</sub>	Diff.	J	Diff.	Hg Cl <sub>2</sub>	Diff.	HCl	Diff.	H <sub>2</sub> O	Diff.	
Berechneter Titer beim Anfang	32,46		32,46	0,84	65,04	1,24	32,46		32,46	0,36	32,46	1,55	
Titer nach 24 Stunden	31,50	1,96	31,62	1,21	63,80	2,14	30,97	1,59	32,10	0,22	30,91	2,54	
- - - 3 × 24 Stunden	30,00	1,50	30,41	1,12	61,66	2,35	28,75	2,22	31,88	0,41	28,37	2,75	
- - - 6 × 24	-	28,29	1,71	29,19	1,12	59,31	2,35	26,27	2,48	31,47	0,41	25,62	2,75

Ganz wie es die Theorie verlangt, haben Quecksilberjodid und Salzsäure, die das Gleichgewicht in der Richtung der Verringerung der unterjodigen Säureconcentration verschieben, einen hemmenden Einfluss auf die Zersetzung, wie die Vergleichung mit der nur mit Alkohol verdünnten Lösung ergibt. Jod, Sublimat und Wasser verschieben das Gleichgewicht in die andere Richtung und beschleunigen die Zersetzung.

### 3. Die Addition.

Von den verschiedenen im Gleichgewichte vorhandenen Körpern kommen nur drei, das freie Jod, das Jodchlorid und die unterjodige Säure, als die Addition bewirkend in Betracht. Wahrscheinlich ist keiner von den drei ganz unbeteiligt, aber einer wird der hauptsächlichste sein.

Das freie Jod hat man allererst dafür angesprochen; bald aber ist man zur Überzeugung gekommen, dass zwar Jod addirt werden kann, diese Addition aber viel zu langsam von Statten geht, um den Hübl'schen Process erklären zu können.

Das Jodchlorid hält Ephraim (d. Z. 1895, 254) für den wirksamen Körper und es war dies auch meine Meinung, als ich (Sept. 1897) meine erste Abhandlung (Z. anal.

1898 Heft 3) über Hübl's Methode schrieb. Später bin ich zu der Überzeugung gekommen, dass dem nicht so ist, und dass die Addition wesentlich der unterjodigen Säure zugeschrieben werden muss. Folgende Überlegungen und Experimente haben mich dazu geführt.

Bringt man die Hübl'sche Lösung und das in Chloroform gelöste Fett zusammen, so wird schon innerhalb weniger Secunden der weitaus grösste Theil des überhaupt aufzunehmenden Jodes (oder der unterjodigen Säure) absorbiert.

Wäre nun Jodchlorid der addirende Körper, so müsste eine Lösung nach Waller noch weit schneller die Addition bewirken, denn, wie wir oben gesehen, ist ihr Gehalt an Jodchlorid bedeutend grösser. Es ist wahrscheinlich direct Jodchlorid genug vorhanden zur completten Addition, während bei einer Hübl'schen Lösung noch nach Addition des direct vorhandenen Jodchlorids neues durch Wiederherstellung des Gleichgewichtes gebildet werden muss.

Das Experiment ergibt aber gerade das Gegenteil. Je mehr Salzsäure der Lösung

zugesetzt wird, desto kleiner die Additionsgeschwindigkeit. Ich habe dieses Verhalten in vielen Fällen bestätigt gefunden, führe nur folgenden Versuch an:

Vier gleiche, ganz frische Hübl'sche Lösungen wurden versetzt:

No. 1 mit 3 Vol.-Proc. Wasser.

No. 2-4 mit je 3 Vol.-Proc. verschieden starker Salzsäure.

Zu je 0,305 g Erdnussöl (H.-sche Jodzahl 86,5) in 15 cc Cloroform gelöst, wurde gegeben 25 cc je einer dieser Lösungen; die Pipette wurde immer 15 Secunden nachtropfen gelassen, die Flasche umgeschwenkt und nach abermals 15 Secunden Jodkaliumlösung und Wasser zugegeben und titriert:

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	
Titer der Lösungen	47,61 J 0,3 S	48,03 J 34,3 S	48,05 J 70,0 S	48,11 J 97,4 S	
Absorptions- Halogen	in cc $\frac{1}{10}$ n. in Proc. d. Öles in Proc. d. H <sup>-</sup> - schen Jodzahl	18,00 74,8 86,5	16,92 70,3 81,3	15,71 65,3 75,5	13,87 57,1 66,0

Man findet also dort die kleinste Additionsgeschwindigkeit, wo der Jodchloridgehalt am grössten ist. Nimmt man an, dass die unterjodige Säure der addirende Körper ist, so wird dieser hemmende Einfluss der Salzsäure ganz deutlich. Die Concentration der unterjodigen Säure wird von der Salzsäure sehr bedeutend herabgesetzt,

es muss sich fortwährend neue bilden, und auch diese Bildung wird natürlich durch die grosse Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Seite des Jodchlorids verlangsamt.

Ich muss jetzt die Meinung, dass in der unterjodigen Säure der wirksame Körper bei der Addition vorliegt, näher zu begründen versuchen. Erstens erinnere ich an einen Versuch Lipman's (C. r. 63, 968).

Dieser schüttelte Quecksilberoxyd mit Wasser und Jod und fand, dass sich sehr langsam Jodid und Jodsäure bildete. Sobald aber Amylen zugefügt wurde, entstand sehr schnell Jodid und unterjodige Säure, welche direct vom Amylen addirt wurde; unter diesen Umständen liess sich Jodsäurebildung nicht nachweisen. Derselbe Versuch konnte mit gleichem Resultate mit Chloroform statt mit Wasser ausgeführt werden.

Zum Beweis, dass diese Addition auch bei Fetten stattfindet, habe ich versucht, unterjodige Säure direct zur Jodzahlbestimmung zu gebrauchen.

200 cc Jodlösung (25 g im Liter Alkohol) wurden geschüttelt mit frisch gefälltem, in etwas Alkohol vertheiltem Quecksilberoxyd und direct filtrirt. Es bildet sich dabei nach Koene (Pogg. Ann. 66, 302) Quecksilberjodid und unterjodige Säure.

Vorher waren drei  $\frac{1}{2}$  l.-Flaschen bereit gehalten. No. 1 und No. 3 enthielten je 25 cc einer 10 proc. Jodkaliumlösung und  $\pm$  2 cc starke Essigsäure; No. 2 enthielt 0,299 g Erdnussöl (H.'sche Jodzahl 86,5) n 15 cc Chloroform gelöst. Sobald genügendes Filtrat (es war dieses nur sehr

tion einem zu schnellen Zerfall unterworfen, um sie zur Jodzahlbestimmung zu verwerthen. Die Addition hat hier mit noch grösserer Geschwindigkeit stattgefunden als bei der nicht sauren Hübl'schen Lösung, denn sie war innerhalb 10 Secunden vollkommen, statt nur 86,5 Proc. in 15 Secunden beim oben angeführten Versuch. Es stimmt dies mit der höheren Concentration der unterjodigen Säure.

Schliesslich sei noch folgender Versuch angeführt.

Je 50 cc einer 2 Tage alten Hübl'schen Lösung wurden versetzt mit:

- I 25 cc kaltgesättigter alkoholischer Hg J<sub>2</sub>-Lösung;
- II 25 cc derselben Jodlösung, als zur Bereitung gedient hatte;
- III 25 cc derselben Hg Cl<sub>2</sub>-Lösung, als zur Bereitung gedient hatte;
- IV 25 cc Alkohol, dem 10 Vol.-Proc. starke Salzsäure zugesetzt war;
- V 25 cc Alkohol, dem 15 Vol.-Proc. Wasser zugesetzt war;
- VI 25 cc Alkohol.

Als diese Lösungen  $\frac{1}{2}$  Stunde alt waren, wurde mit jeder ein Additionsversuch gemacht. Es wurde erst der Titer einer Lösung bestimmt, und unmittelbar nach dieser Bestimmung zu 10 cc Chloroform und 25 cc der Lösung noch 10 cc einer Öllösung in Chloroform ( $2\frac{1}{2}$  g in 100 cc) mittels einer Pipette mit grosser Ausflussöffnung zugegeben, umgeschwenkt und nach 15 Secunden die Additionsreaction unterbrochen durch Zufügung der bereitgehaltenen Jodkaliumlösung und Wasser und titriert. Das Resultat war folgendes:

	I	II	III	IV	V	VI
Zugefügt ist	HgJ <sub>2</sub>	J	Hg Cl <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	—
Titer der Lösung	32,29	63,48	32,14	32,80	32,10	32,14
Absorbirtes Halogen (HJO) in cc $\frac{1}{10}$ -N.	13,48	14,24	14,55	10,27	14,09	13,82
Mehr oder weniger als ohne Zusatz	- 0,34	+ 0,42	+ 0,73	- 3,55	+ 0,27	—

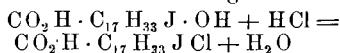
wenig gefärbt) durchgelaufen war, wurden in Flasche No. 1 25 cc davon pipettirt, die Pipette, der Zeitersparniß wegen, nicht nachtropfen gelassen, die Flasche umgeschwenkt; gleich darauf 25 cc in No. 2 pipettirt, umgeschwenkt und nach 10 Secunden eine vorher bereitgehaltene Mischung von 25 cc 10 proc. Jodkaliumlösung und 2 cc Essigsäure zugefügt, umgeschwenkt; und gleich darauf 25 cc in No. 3 gebracht und umgeschwenkt. Jetzt wurde in alle drei Flaschen Wasser gegossen und titriert. No. 1 verbrauchte 49,90 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Hyposulfitlösung, No. 2 29,50 und No. 3 49,60. Der in Rechnung zu ziehende Titer der No. 2 kann man also auf 49,80 annehmen. Die gefundene Jodzahl ist 86.

Die unterjodige Säure addirt also vor trefflich, leider ist sie in dieser Concentra-

Bei den Zufügungen, die das Gleichgewicht in der Richtung der Vergrösserung des Gehaltes an unterjodiger Säure verschieben (Jod, Sublimat und Wasser) findet man schnellere, bei denen, welche die Concentration der unterjodigen Säure herabdrücken (Salzsäure und Quecksilberjodid), findet man langsamere Addition.

Man ist also berechtigt, anzunehmen, dass die unterjodige Säure in der Hübl'schen Lösung der addirende Körper ist. Für jedes Molecül unterjodiger Säure, das vom Fette addirt wird, muss man nun, ebenso gut wie für jedes, das bei der Aldehydbildung zerfällt, ein Molecül Salzsäure zu der überschüssigen Säure rechnen; also für jedes cc  $\frac{1}{10}$  N.-Hyposulfit, womit der Titer bei der Addition abnimmt, soll 0,5 cc  $\frac{1}{10}$  N.-überschüssige Säure entstehen.

Nun findet man immer bei Ausführung einer Jodzahlbestimmung eine Vermehrung der überschüssigen Säure, aber nie entfernt zu dem berechneten Betrage. Man ist also gezwungen anzunehmen, dass das Additionsproduct gleichzeitig mit der Addition Salzsäure bindet; für das Additionsproduct der Ölsäure nach der Gleichung



Das Resultat ist also dasselbe, als wäre Jodchlorid und nicht unterjodige Säure addirt.

Ohne Weiteres geschieht dies aber nur, wenn die Lösung stark sauer war, also beim Gebrauche der Waller'schen Lösung. Man findet vor und nach der Addition fast gleiche Säuremengen, wie es folgende Versuche mit Erdnussöl zeigen:

	I	II
Titer vor der Addition	43,30	47,40
Titer nach der Addition	28,60	31,60
Absorbirtes Jod in cc $\frac{1}{10}$ -N.	14,70	15,80
Säurevermehrung in cc $\frac{1}{10}$ -N.	0,40	0,37
Gefundene Jodzahl	86,2	84,5

Bei Verwendung von weniger sauren Lösungen findet man eine bedeutend grössere Zunahme der überschüssigen Säure. Ich habe in einer vorigen Abhandlung (Z. anal. 1898 Heft 3) diese Säurebildung besprochen und durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Additionsproducte erklärt:



Meine damaligen Resultate lassen sich folgenderweise zusammenfassen:

1. Die abgespaltene Säure ist ceteris paribus der Addition proportional.
2. Bei den verschiedenen Fetten wird unter gleichen Versuchsbedingungen in Prozenten der Addition ungefähr gleichviel Säure abgespalten. Bei Körpern mit abweichender Constitution (Allylalkohol, Cholesterin) findet man ganz andere Zahlen.
3. Je grösser der Salzsäuregehalt der Lösung, desto weniger Säure wird abgespalten.

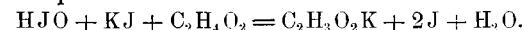
4. Je leichter die Flüssigkeit, in der die Reaction vor sich geht, Salzsäure löst, desto weitgehender die Salzsäureabspaltung. So z. B. findet man grössere Abspaltung bei Verwendung von wasserreicheres Alkohol; geringere dagegen, wenn Chloroform zugesetzt war, und zwar desto geringer, je höher der Chloroformgehalt; in einer methylalkoholischen Lösung wird mehr Säure abgespalten als in einer äthylalkoholischen.

Ich habe versucht, diese Salzsäurebindung, die neben der Addition verläuft, gesondert zu erhalten. Die gesammten Fettsäuren aus

Erdnussöl werden nach Hazura mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert, und der in Wasser unlösliche Theil auf seine Aufnahmefähigkeit für Salzsäure in alkoholischer und in chloroform-alkoholischer Lösung untersucht, aber keine gefunden.

Das in der Chloroformschicht gelöste Additionsproduct des oben beschriebenen Versuches der Jodzahlbestimmung mittels unterjodiger Säure wurde in alkoholische Salzsäurelösung gebracht, bindet aber die Säure nicht, und nicht etwa, weil es schon Essigsäure statt Salzsäure gebunden hat, wie es ein zweiter Versuch beweist. Dazu wurde in derselben Weise der Versuch wiederholt und zwar doppelt; das eine Mal mit Zufügung der titrirten Essigsäuremenge zu der Fettlösung in Chloroform, das andere Mal mit Zufügung der Essigsäure direct nach

der Jodkalium- und Wasserzugabe<sup>6)</sup>). In beiden, sowie auch bei den beiden Blanco-versuchen wurde nach der Titration mit Hyposulfitlösung mit Baryt die Essigsäure bestimmt und so viel weniger als die ursprünglich zugefügte gefunden, als dem Gehalt der Lösungen an unterjodiger Säure entsprach:

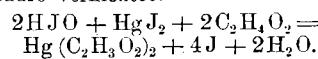


Es hat also das Additionsproduct keine Essigsäure gebunden.

In alkoholische Salzsäure gebracht, bindet es diese nicht.

Diese Säurebindung findet in der Hübl'schen Lösung gleichzeitig mit der Addition statt. Macht man sie während der Addition unmöglich, so findet sie nachher nicht mehr statt. Vielleicht kann man hier von einer Art Status nascendi des Additionsproductes sprechen, die sich stereochemisch erklären liesse.

<sup>6)</sup> Diese beiden Versuche ergaben für das verwendete Erdnussöl die Jodzahlen 73 und 89. Dass die erste Zahl zu klein gefunden wird, erklärt sich daraus, dass die Essigsäure einen Theil der unterjodigen Säure vernichtet:



Es ist auch hier die Farbe der Lösung dunkler als ohne Essigsäurezusatz, aber noch bedeutend mehr Jod wird ausgeschieden bei der Jodkaliumzufügung.

Die zweite Zahl wird etwas zu hoch gefunden, wahrscheinlich wegen Nebenreaktionen im Momente zwischen der Jodkalium- und der Essigsäurezufügung.

Untersuchungen des Additionsproductes liegen von Hübl und von Waller vor.

Hübl schreibt vom Additionsprodukte der Ölsäure: „Die Bestimmung der Chlor- und Jodmenge, sowie das Sättigungsverhältniss bezüglich Ätzkali liessen die Verbindung als Chlorjodstearinsäure erkennen, welcher die Formel  $C_{18}H_{34}O_2JCl$  zukommt.“ Er gibt aber keine weiteren Zahlen. Bekanntlich muss man annehmen, dass nur zufälliger Weise, durch Compensation der Verunreinigungen, seine Ölsäure ungefähr die theoretisch richtige Jodzahl zeigte.

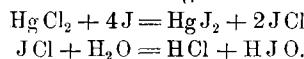
Von den von Waller publicirten Versuchen ist nur einer für unsere Zwecke verwendbar. Er bestimmte in 0,50 g Ölsäure die Jodzahl zu 92,65 und fand, dass sich so viel Säure gebildet hatte, als äquivalent war mit 16,45 g Jod pro 100 g Ölsäure.

Eine Jodzahl 92,65 correspondirt mit 59,35 Proc. des Fettgewichtes an Jodchlorid. Die abgespaltene Säure, als Salzsäure berechnet in Procenten des Fettgewichtes, gibt 4,73 Proc. Bleibt also im Additionsprodukte  $59,35 - 4,73 = 54,62$  Proc. Es soll also dieses wiegen  $0,50 \times 1,5462 = 0,773$  g. Waller gibt an 0,77 g.

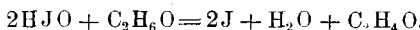
Waller gibt noch von einem zweiten Versuche genügende Daten zu dieser Berechnung. Das Additionsproduct war aber unter ganz abweichenden Verhältnissen gebildet. Bei der Analyse waren von  $\pm 90$  Proc. addirten Halogens nur noch 23,7 im Fette übrig geblieben. Ich werde darum diesen Versuch auf sich beruhen lassen.

In der Hübl'schen Lösung spielen sich also hauptsächlich folgende Processe ab:

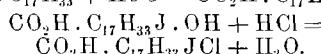
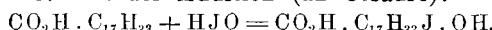
#### 1. Bei der Bereitung:



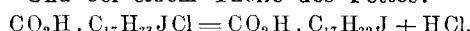
#### 2. Beim Aufbewahren:



#### 3. Bei der Addition (an Ölsäure):



#### Und bei einem Theile des Fettes:



Ich hoffe bald in einer folgenden Abhandlung eine veränderte Ausführung der Hübl'schen Methode vorschlagen zu können.

Delft, Laboratorium der Oliefabriek, Febr. 1898.

### Mittheilung aus dem physiologischen Laboratorium des landwirthschaftlichen Institutes der Universität Halle a. S.

#### Passburg'sche Trockenmilch.

Von

Prof. Dr. G. Baumert.

Um die Milch in ein haltbares und concentrirtes Nahrungsmittel zu verwandeln, wurde sie bisher in Vacuumapparaten mit oder ohne Zusatz von Zucker eingedampft und als „condensirte Milch“ in den Handel gebracht.

Vor einigen Jahren hat man aber auch bereits versucht, die Milch möglichst vollständig zu entwässern und deren werthvolle Nährstoffe in trockner Form zu gewinnen, so z. B. in Gossau (Schweiz), wo ein Milchpulver hergestellt wurde, welches nur noch etwa 4 Proc. Wasser enthielt, während der Darstellung aber vermutlich einen Zusatz von Kochsalz erhalten hatte.

Ausser diesem Präparate erwähnt J. König<sup>1)</sup> noch ein anderes Milchpulver, welches Drenckhan-Staudorf aus Magermilch bereitete und welches, mit heissem Wasser angerührt, eine milchige Emulsion gab. Das neuste Resultat der augenscheinlich noch nicht abgeschlossenen Versuche zur technischen Gewinnung der Milchtrockensubstanz ist die Trockenmilch von Emil Passburg in Berlin NW., welche nach einem vom Fabrikanten nicht bekannt gegebenen Verfahren<sup>2)</sup> der Entwässerung der Milch bei niedriger Temperatur ohne jeden Zusatz hergestellt wird.

Das vorliegende Fabrikat ist ein schwach gelbliches, gröberem Roggenmehl ähnliches, leichtes, fast geruchloses Pulver, welches im Vergleich zu den oben erwähnten Präparaten folgende Zusammensetzung ergab:

	Trocken-milch von E. Passburg	Milchpulver <sup>3)</sup>		
		Voll-milch	aus Mag- er- milch	von Dren- ck- han
Wasser	5,40 <sup>4)</sup>	3,92	4,17	6,71
N-Substanz	26,24	24,38	35,56	29,42
Fett	27,30	26,04	1,65	0,80
Milchzucker	35,31	38,51	52,37	57,25
Asche	5,75	7,24	7,51	5,82

Diese Zahlen ergeben für die Passburg'sche Trockenmilch eine nahe Übereinstim-

<sup>1)</sup> Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel 2, 286.

<sup>2)</sup> Das S. 740 des vorigen Jahrg. dieser Zeitschrift erwähnte Verfahren D.R.P. 92710 kommt dabei nicht in Anwendung.

<sup>3)</sup> J. König a. a. O. 2, 287.

<sup>4)</sup> Ein wenig zu hoch gefunden, weil das Präparat sehr hygroskopisch ist.