

Über primäre und sekundäre Bromzahlen der Öle.

Von Dr. WILHELM VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 6.8. 1910.)

Bei meinen ersten Versuchen über die Bestimmung der Bromzahlen der Öle und Fette bin ich in der Weise vorgegangen, daß ich diese Substanzen in Eisessig löste und dann nach Zusatz von Bromkaliumlösung und Salzsäure mit einer Lösung von bromsaurem Kalium titrierte. Da ich eine sofortige Aufnahme zu beobachten gedachte, gab ich immer nur wenig zu. Die Aufnahme war jedoch so gering, daß die Versuche nicht sehr zur Fortsetzung ermutigten. Auch als ich später an Stelle des Eisessigs, der natürlich nur ein unvollkommenes Lösungsmittel bildete, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzin nahm, zeigte sich keine bessere direkte Aufnahme des Broms. Nur bei einigen Ölen wurde eine solche beobachtet, doch genügte sie längst nicht, um den Jodzahlen vergleichbare Werte zu erhalten. Erst die mit einem Überschuß von bromsaurem Kalium bzw. des daraus frei gewordenen Broms angestellten Versuche gaben mir den Aufschluß über diese Erscheinungen. Es zeigte sich, daß z. B. Olivenöl fast nichts von Brom direkt aufnimmt, sondern daß immer ein kleiner Überschuß vorhanden sein muß, um eine allmähliche Bromierung zu bewirken, daß aber ein scharfer Endpunkt nicht zu erkennen ist, sondern daß immer mit einem Überschuß gearbeitet, und dieser Überschuß zum Schlusse zurücktitriert werden muß, um brauchbare Resultate zu erhalten.

Anders verhalten sich dagegen die trocknenden und die halbtrocknenden Öle. Hier läßt sich bei einiger Übung deutlich eine Grenze feststellen, bei der die direkte Aufnahme sich verlangsamt. Man kann also auf diese Weise für die trocknenden und halbtrocknenden Öle zwei Arten von Bromzahlen bestimmen, die *primären*, welche durch Umrechnung aus den direkt aufgenommenen Brommengen ermittelt werden, und die *sekundären*, welche durch Anwendung eines Überschusses von Brom bestimmt werden.

Die Feststellung der sekundären Bromzahlen habe ich in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben. Sie ergeben bei der Umrechnung mit den Jodzahlen vergleichbare Werte. Die Ermittlung der primären Bromzahlen kann in der gleichen Probe geschehen, wie die der sekundären Bromzahlen. Man gibt nur eben vorerst immer so kleine Mengen von bromsaurem Kalium hinzu, als bei ganz kurzem Schütteln verbraucht werden. Es entsteht, solange noch eine solche direkte Aufnahme erfolgt, immer wieder eine rein farblose Lösung. Diese Aufnahme unterscheidet sich durchaus von der direkten Aufnahme bei Olivenöl einmal durch die verhältnismäßig größere Langsamkeit der Absorption bei Olivenöl, dann aber auch dadurch, daß hierbei fast immer noch ein Überschuß von Brom unabsorbiert bleibt, so daß die Lösung schwach gelb gefärbt erscheint, solange nicht ein größerer Überschuß von Brom vorhanden ist.

Bei einiger Übung läßt sich der Unterschied in der Bromaufnahme deutlich bemerken, und es

lassen sich auf diese Weise für die trocknenden und halbtrocknenden Öle ganz fest begrenzte Werte als primäre Bromzahl bestimmen, die nur geringen Schwankungen unterworfen sind und immerhin als weiteres brauchbares Charakteristikum für diese Art von Ölen gelten können.

Wenn die Erkennung des Endpunktes Schwierigkeiten bereitet, der vermag sich etwa dadurch zu helfen, daß er bei der Bestimmung ein kleines Körnchen Jodkalium zugibt. Das Brom macht Jod frei. Ist nun kein freies Brom in der Lösung mehr vorhanden, so wird die violette Farbe des Jods sich zeigen. Ist ein nicht absorbiertes Rest von Brom vorhanden, so verdeckt dies die Farbe des Jods durch Bildung von Bromjod. Man wird also so lange bromsaures Kalium zugeben, als sich noch die violette Jodfarbe zeigt, und das Verschwinden derselben als Endpunkt der direkten Bromaufnahme ansehen.

Die von mir nach der ersten Methode erhaltenen Werte sind folgende:

	Bromzahl		Jodzahl	
	primär	sekundär	ber. aus sekundär	früher ermittelt
Leinöl . .	76,8	107,7	170,7—170,7	171—201
	76,4	107,7		
		75,2		
		80,0		
		75,5		
Holzöl . .	57,9	94,6	150	150—165
	56,0			
	57,0			
Erdnußöl . .	50,2	52,6	91,3	83—100
	52,7	57,6	91,3	
		52,8		

Wenn wir diese Zahlen näher erläutern wollen, so müssen wie uns darüber klar werden, was sie bedeuten können. Nehmen wir an, daß die primären Bromzahlen die Mengen Brom bedeuten, welche bei Vorhandensein von zweimal und dreimal Doppelbindungen von Kohlenstoffatomen insoweit aufgenommen werden, daß nur noch eine Doppelbindung freibleibt, so würde die Differenz von primärer und sekundärer Bromzahl die Mengen Brom ergeben, die entsprechend den noch vorhandenen Doppelbindungen weiterhin aufgenommen werden. Nehmen wir als Mittel für die primäre Bromzahl des Leinöls 75,7 an, unter Nichtberücksichtigung der stark abweichenden Zahl 80,0 der Tabelle, so ergibt sich als Differenz zwischen sekundärer und primärer Bromzahl: 107,7—75,7 = 32.

32 ist also, falls die Voraussetzung richtig ist, die Brommenge, die auf die noch nicht bromierten je in der Einzahl vorhandenen Doppelbindungen der Ölsäure, Leinölsäure und Linolensäure kommt, die erst bei Überschuß von Brom bromiert werden.

Zum Vergleich, ob diese Annahme richtig ist, benutze ich die von F a h r i o n¹⁾ neuerdings nochmals eingehend begründete prozentistische Zusammensetzung der Leinöle. Diese ist nachstehend wiedergegeben, wobei ich gleichzeitig die von mir berechneten einzelnen Bromzahlen mit anfühe:

1) Diese Z. 23. 1106 (1910).

	% Bromzahl	
Unverseifbares	0,8	
Gesättigte Fettsäuren	8,8	
Ölsäure	17,5	10,07
Linolsäure	26,0	30,15
Linolensäure	43,5	70,61
Glycerinrest C_3H_5	4,2	
	100,0	110,83

Es ergibt sich hieraus als Bromzahl 110,83, während von mir 107,7 beobachtet wurde. Es ergibt sich ferner, daß gerade fast ein Drittel der Differenz der sekundären und primären Bromzahl: $32/3 = 10,7$ auf Ölsäure kommt.

Berechnen wir weiter, daß noch ein Halb der Bromzahl der Linolsäure und ein Drittel der Bromzahl der Linolensäure übrig bleibt, so ergäbe sich folgende Summe:

$$10,07 + \frac{1}{2} 30,18 + \frac{1}{3} 70,61 = 48,66$$

als zu erwartende Differenz der primären und sekundären Bromzahl. Da diese nach meinen Untersuchungen 32 beträgt, so sind unter Annahme der Richtigkeit der von Fahrion angegebenen Zusammensetzung des Leinöls die oben gemachten Voraussetzungen nicht als völlig richtig anzusehen. Vielmehr scheint es, als ob auch ein Teil der als nicht direkt bromierbar angenommenen Doppelbindungen bei Eintritt der etwas länger beobachtbaren Bromreaktion schon ebenfalls bromiert sei.

Ein Vergleich mit den von H e h n e r und M i t c h e l l bzw. von L e w k o w i t s c h erhaltenen Hexabromidzahlen ist nicht durchführbar, da diese anscheinend viel zu niedrig sind, als daß sie den wirklichen Tatsachen entsprechen könnten.

Trotzdem ein in allen Punkten durchführbarer Vergleich mit den von Fahrion gegebenen Daten nicht möglich ist, glaube ich doch, die Bestimmung der primären Bromzahlen als neues brauchbares Charakteristikum für die trocknenden und halbtrocknenden Öle empfehlen zu sollen. Sie geben einen raschen und interessanten Einblick in die Zusammensetzung der Öle. Dies zeigt sich besonders beim Vergleich von Erdnußöl mit Holzöl und Leinöl. Holzöl hat nur etwas mehr Säuren mit zwei und drei Doppelbindungen als Erdnußöl, dagegen übertrifft es dieses erheblich an noch bromierbaren einfachen Doppelbindungen. Leinöl hat mehr direkt bromierbare Doppelbindungen als beide, aber etwas weniger sekundär bromierbare als Holzöl.

[A. 188.]

Der Ersatz der Jodzahlen der Fette durch die Bromzahlen.

Von Dr. WILHELM VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 8/8. 1910.)

Zu den wichtigsten Konstanten der Fette und Öle gehören die Jodzahlen. Wenn ich trotzdem für die Beseitigung der direkten Bestimmung dieser Zahlen und für den Ersatz durch die Bestimmung der Bromzahlen plaudiere, so geschieht es aus dem Grunde, daß einmal die Ermittlung der Jodzahl keineswegs zu den rasch zu erledigenden Arbeiten gehört. Die geringe Beständigkeit der immerhin

teuren Jodlösung, die verhältnismäßig lange Dauer bis zur Erlangung eines Resultates sind weiter Grund genug, um eine andere Methode an ihre Stelle zu setzen, falls sich eine solche bietet, die entsprechend rasche und sichere Resultate ergibt. Eine derartige Methode existiert nun seit geraumer Zeit, sie ist nur noch nicht genügend ausgebaut und bekannt, um als Allgemeingut gelten zu können.

Wohl der erste, der die Bromprodukte der ungesättigten Fettsäuren untersuchte, ist H a z u r a gewesen. Im Jahre 1889 arbeitete G. H a l p h e n¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der durch Fettsäuren absorbierbaren Brommenge aus, wobei er eine Lösung von Brom verwendete und den Überschuß mit Natronlauge unter Benutzung von Eosin als Indicator zurücktitrierte. L e v a l l o i s , S c h l a g d e n h a u f f e n und B r a u n²⁾ verwendeten Thiosulfat zum Zurücktitrieren. F l e u r y³⁾, der überdies noch ein recht kompliziertes Verfahren empfiehlt, arbeitete ebenfalls mit Thiosulfat. Später haben sich dann H e h n e r und M i t c h e l l⁴⁾ damit befaßt und für die trocknenden und halbtrocknenden Öle die Bestimmung der sog. Hexabromidzahlen⁵⁾ durchgeführt, indem sie das betreffende Öl in Äther und Eisessig lösten und unter Abkühlung Brom tropfenweise zusetzten. Nach entsprechendem Ausäthern wird das bromierte Öl gewogen und die Hexabromidzahlen aus der Zunahme unter Umrechnung auf 100 ermittelt. Neben H e h n e r und M i t c h e l l hat sich L e w k o w i t s c h im Verein mit seinen Assistenten W a l k e r und W a r b u r t o n ebenfalls mit der Bestimmung der Hexabromidzahlen beschäftigt.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Bromzahlen der Fette hat F. T e l l e⁶⁾ ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Umsetzung von Natriumhypochlorit und Bromkalium bei Gegenwart von Fetten. Der Titer der Hypochloritlösung wird auf Arseniklösung eingestellt oder auf die von G a y - L u s s a c für die Chlorometrie empfohlene Titerlösung. Zur Bestimmung der Bromzahl wird das Fett (0,8—1,25 g) in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst, Bromkaliumlösung und Salzsäure, sowie eine abgemessene Menge der Hypochloritlösung zugegeben, so daß höchstens 5—6 ccm im Überschuß verbleiben. Man läßt die Lösung 20 Minuten lang einwirken, gibt einen Überschuß von Arseniklösung hinzu und titriert diesen mit Hypochloritlösung zurück. Das Auftreten einer gelblichen Färbung in der Flüssigkeit zeigt das Ende der Reaktion an. — 1 g absolut reine Ölsäure absorbierte nach dem Verfahren 159,6 g Brom. Diese Zahl stimmt mit der theoretisch berechneten überein und erwies sich unabhängig von der Einwir-

¹⁾ G. Halphen, J. Pharm. Chim. [5] 20, 247 (1889); Cham. Ztg., Rep. 1891, 284.

²⁾ Schlagdenhauffer und Braun, J. Pharm. Chim. [5] 23, 97 (1891). Chem.-Ztg. Rep. 1891, 83.

³⁾ Fleury, J. Pharm. Chim. [5] 25, 106 (1892); Chem.-Ztg. Rep. 1892, 48.

⁴⁾ H e h n e r und M i t c h e l l, Analyst 1898, 13.

⁵⁾ Vgl. L e w k o w i t s c h in B e c k m a n n - L u n g e, Bd. III, S. 28 u.f.

⁶⁾ F. Telle, J. Pharm. Chim. [6] 21, 117, 183 (1905). Chem. Zentralbl. 1905, I, 1115.