

	%	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: $\frac{32}{3} = 10,7$ 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 Hehner und Mitchell bzw. von Lewkowitsch 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. 6./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 Zurücktittieren. 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⁾ Hehner und Mitchell, Analyst 1898, 13.

⁵⁾ Vgl. Lewkowitsch in Beckmann-Lunge, Bd. III, S. 28 u.f.

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

kungsdauer. Stearinsäure absorbiert unter den geschilderten Versuchsbedingungen kein Brom und bildet hierbei also keine Substitutionsprodukte. Die Hüblsche Jodzahl beträgt für Ölsäure 248 g pro Grammolekül. Jod wurde von Stearinsäure nicht absorbiert bzw. nur in so geringer Menge, daß dies als innerhalb der Versuchsfehler fallend angesehen werden muß. Auch bei den ungesättigten Fettsäuren soll man die Dauer der Bromeinwirkung, um vergleichbare Resultate zu erhalten, nicht über 20 Minuten ausdehnen. Am Schlusse der Arbeit stellt Telle eine Anzahl von Bromzahlen zusammen.

Viel einfacher arbeitet man nach der von mir auch sonst verwendeten Bromierungsmethode mit Hilfe von bromsaurem Kalium und Bromkalium. Man kann die betreffende Bromierungsflüssigkeit in der Weise herstellen, daß man von einer gewogenen Menge Kaliumbromat ausgeht und diese in einer bestimmten Menge Wasser löst (20 g in 1000), oder man stellt sich das bromsaure Kalium in der Weise her, daß man Brom in warmer Kalilauge auflöst und zur Umbildung des in geringer Menge entstandenen unterbromigsauren Kaliums in bromsaures Kalium längere Zeit erwärmt. Die so erhaltene Lösung enthält dann bromsaures Kalium und die gerade zur Umsetzung nötige Menge Bromkalium, während man bei der direkten aus bromsaurem Kalium hergestellten Lösung der zu untersuchenden Lösung noch Bromkalium in entsprechender Menge zugeben muß.

Die das bromsaure Kalium enthaltende Lösung, die nach der einen oder anderen Methode hergestellt ist, und deren Titer man kennt, nimmt man in die Bürette. Das zu untersuchende Öl oder Fett löst man in einer Menge von ca. 5 g in 50–100 ccm Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff oder Benzin in einer mit eingeriebenem Stopfen versehenen Literflasche. Hierauf gibt man eine entsprechende Menge Bromkaliumlösung hinzu, falls dies nötig ist, und Wasser, so daß das Volumen der wässrigen Lösung 300–500 ccm beträgt, fügt 10 ccm konz. Salzsäure und ein Körnchen Jodkalium hinzu und hierauf einen entsprechenden Überschuß von bromsaurem Kalium. Man schüttelt gehörig um (ca. 1 Min. lang) und titriert den Überschuß mit einer eingestellten Lösung von Natriumsulfit zurück. Zunächst wird hierbei die rötlichgelbe bis gelbe Farbe der Brom im Überschuß enthaltenden Lösung immer schwächer gelb, bis plötzlich die Farbe des Jods zum Vorschein kommt. Das ist das Anzeichen dafür, daß man sich dem Endpunkt nähert, und daß man somit vorsichtig vorgehen muß. Im übrigen kann auch bei einem Überschuß zurücktitriert werden. Man erhält meist sehr scharfe Resultate, und die ermittelten Bromzahlen stehen durchaus in dem erwarteten Verhältnis zu den Jodzahlen.

Das von einigen der vorher erwähnten Forscher verwendete Thiosulfat habe ich zuerst ebenfalls zum Zurücktitrieren benutzt. Zunächst erhielt ich auch ganz brauchbare Werte, bis auf einmal mehrere ganz unerwartete Fehlschläge eintraten. Es stellte sich dann bei genauer Untersuchung heraus, daß Thiosulfat nicht brauchbar ist, und zwar entstehen größere Fehler einmal, wenn man beim Zurücktitrieren direkt mehrere Kubikzentimeter

Thiosulfatlösung zulaufen läßt, und wenn man etwa überschüssig zugegebenes Thiosulfat zurücktitrieren will. Dabei scheinen Reaktionen einzutreten, durch die das Thiosulfat je nach Umständen mehr oder weniger oxydiert wird. Die Frage soll noch weiter studiert werden. Jedoch ist sicher, daß Thiosulfat hierbei nicht verwendet werden kann.

Vom Zurücktitrieren mit arseniger Säure wurde abgesehen, um nicht so große Mengen dieser Lösung im Laboratorium vorrätig haben zu müssen. Als durchaus brauchbar erwies sich die Verwendung von Sulfitlösung, die immerhin hinreichend lange konstant erhalten werden kann.

Einige Aufmerksamkeit erfordert die Bromierung der trocknenden Öle, da hierbei ein besonders gutes Durchschütteln und eine etwas größere Menge von Tetrachlorkohlenstoff oder Benzin usw. und ebenso von bromsaurem Kalium notwendig ist. Anderenfalls schließen die sich leicht ausscheidenden Bromierungsprodukte häufig etwas unbromiertes oder wenig bromiertes Öl ein. Auch nehmen die sich ausscheidenden Bromierungsprodukte hierbei das Jod auf und geben es etwas schwieriger wieder ab, so daß man, um zur Erreichung des Endpunktes die Rosafarbe des in dem Bromprodukte gelösten Jods zu zerstören, leicht übertitriert. Sollte man dies vermuten, so läßt sich mit einigen Tropfen Bromatlösung wieder zurücktitrieren.

Nachstehend gebe ich einige Beispiele, mit welchen Gewichts- und Volumverhältnissen ich bei den einzelnen Ölen und Fetten gearbeitet habe.

Oliv en öl: Angewandt 8,059 g in 50 ccm Benzin. Zugegeben: 100 ccm KBrO₃-Lösung, zurücktitriert 22,7, Bromzahl 54,7, Jodzahl ber. 86,7.

Erdnuß öl: Angewandt 4,446 g in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Zugegeben: 80 ccm KBrO₃-Lösung, zurücktitriert 34,4. Bromzahl 57,6; Jodzahl ber. 91,3.

Lein öl: Angewandt 4,825 g in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Zugegeben: 200 ccm KBrO₃-Lösung, zurücktitriert 108,7. Bromzahl 107,7; Jodzahl ber. 170,7.

Bei gewöhnlichen Ölen und Fetten wird also etwa ein Fünftel der notwendigen Menge von Kaliumbromat mehr zugegeben, bei halbtrocknenden etwa ein Drittel und bei trocknenden Ölen die doppelte Menge.

Nachstehende Tabelle gibt die von mir ermittelten Zahlen:

Name	Bromzahl	Jodzahl ber. aus Bromzahl	Jodzahl
Cocosfett. . .	5,1–5,1	8,1	8–95
Butter . . .	22,3 22,3	35,4–35,4	26–38
Schweinefett. .	30 –33	47,6–52,2	50–70
Oliv en öl. . .	53,1–54,7	84,2–86,7	79–88
Ricinusöl . . .	54,8	86,8	83–86
Mandelöl . . .	61,6–61,6	97,6–97,6	93–97
Sesamöl. . .	68,3	108,3	103–108
Erdnußöl . . .	57,6–57,6	91,3–91,3	83–100
Lebertran . . .	79,8	125,5	—
Holzöl . . .	94,6	150	150–165
Leinöl . . .	107,7–107,7	170,7–170,7	171–201

Wie obige Bromzahlen und die daraus berechneten Jodzahlen ergeben, handelt es sich in allen Fällen um Werte, die mit den allgemein festgestellten Jodzahlen in guter Übereinstimmung sich

befinden. Ich glaube deshalb, mit gutem Gewissen den völligen Ersatz der Jodzahlen durch die Bromzahlen empfehlen zu können, wobei ich selbstverständlich nicht wünsche, daß diese ehrwürdigen

Standardzahlen völlig unberücksichtigt gelassen werden, sondern daß immer eine entsprechende Umrechnung der Bromzahlen in die Jodzahlen statthaben solle. [A. 189.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Rumänien. Nach den vom statistischen Bureau des Finanzministeriums veröffentlichten Angaben belief sich die *Ausfuhr Rumäniens* i. J. 1909 auf 3 297 254 t im Gesamtwerte von 465 056 619 Frs., d. h. um 85 Mill. Frs. mehr als 1908 und um 89 Mill. Frs. weniger als 1907. Der weitaus größte Teil der Ausfuhr (2 187 793 t i. W. von 357 587 891 Frs.) entfiel wie stets auf Getreide. weiter folgt Petroleum mit 426 247 t i. W. von 36 268 546 Frs. und Holz. Die rumänische In-

dustrie, für deren Entwicklung der rumänische Staat seit mehr als 20 Jahren die größten Opfer bringt, ist mit Ausnahme der Petroleumindustrie bis jetzt noch nicht so weit gekommen, ihre Erzeugnisse im Auslande verkaufen zu können. (Nach dem Bukarester Tagblatt.) —L. [K. 1078.]

Frankreich. Die Roheisenerzeugung Frankreichs i. J. 1909 betrug 3 632 105 t (3 400 771), die Haupterzeugung fällt in das Gebiet Meurthe et Moselle. Die Stahlerzeugung betrug insgesamt 3 089 109 (2 723 046) t. An Siemens-Martinstahl wurden 1 079 112 (978 612) t und an Thomasstahl 1 835 277 (1 618 536) t erzeugt. —L. [K. 1161.]

Motorenbetriebe und motorische Kraft im Gewerbe Preußens 1907 und 1895.

In den einzelnen Gewerbegruppen ergaben sich im Jahre 1907:

in der Gewerbegruppe	Gesamtbetriebe mit Angabe von			
	Pferdestärken		Kilowatt	
	überhaupt	v. H.	überhaupt	v. H.
Bergbau, Hütten, Salinen usw.	1 119	1,62	625	1,58
Steine und Erden	5 205	7,55	1 094	2,76
Chemische Industrie	814	1,18	464	1,17
Leuchtstoffe, Fette, Öle, Firnisse	1 160	1,68	331	0,84
Textilindustrie	4 162	6,04	2 682	6,72
Papierindustrie	790	1,15	681	1,72
Lederindustrie	818	1,19	362	0,91
Nahrungs- und Genußmittel	26 752	38,83	11 000	27,76
zusammen mit d. hier nicht aufgeführten Gruppen	68 900	100	39 627	100

Kennzeichnender als die Zahlen der Betriebe sind die Zahlen der darin verwendeten Pferdestärken und Kilowatt, geschieden nach den wichtigsten Kraftquellen. Für die einzelnen Gewerbegruppen ist hierbei in den Einzel- und Teilbetrieben eine Vergleichung mit 1895 möglich, was bei den

Gesamtbetrieben und auch bezüglich der Kilowattzahlen mangels entsprechender Aufbereitung im Jahre 1895 ausgeschlossen ist. Unter Nichtberücksichtigung der 1895 nicht erfragten Kraftquellen ergaben sich:

Gewerbegruppe	Bei den Betrieben mit						
	Wasserkraft Pferdestärken		Dampfkraft Pferdestärken		sonstiger Kraft ¹⁾ Pferdestärken		Elektrizität ²⁾ Kilowatt 1907
	1895	1907	1895	1907	1895	1907	
Bergbau, Hütten, Salinen	9 543	18 729	860 434	1 632 953	7 843	100 284	330 821
Steine und Erden	3 790	4 920	116 158	291 007	1 190	7 772	66 699
Chemische Industrie	2 131	3 167	43 597	99 641	709	4 058	34 341
Leuchtstoffe, Fette, Öle, Firnisse	2 148	2 643	14 794	37 004	1 072	4 989	11 328
Textilindustrie	11 464	12 329	210 155	357 930	1 394	4 213	34 043
Papierindustrie	29 767	43 297	38 109	106 942	591	1 369	31 261
Lederindustrie	1 765	1 929	14 308	36 931	298	1 507	8 294
Nahrungs- u. Genußmittel	123 593	141 219	269 367	514 794	7 050	36 463	81 243
zusammen mit den hier nicht aufgeführten Gruppen	219 550	295 400	1 915 822	4 465 186	43 721	250 926	1 085 957

¹⁾ Leuchtgas, Petroleum, Benzin, Äther, Heiß- und Druckluft.

²⁾ 1895 wurde nur die Zahl, aber nicht die Kraft der Elektrizität verwendenden Betriebe erhoben.