

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 241—256

Aufsatzteil

5. Mai 1914

## Über die Einwirkung von Halogen auf Ölsäure und die Bestimmung der Jodzahl von Fetten.

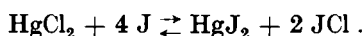
Von W. MEIGEN und A. WINOGRADOFF.

(Eingeg. 23./8. 1914.)

Die Einführung der Jodzahlbestimmung in die Fettanalyse durch v. Hübl bedeutete einen außerordentlich großen Fortschritt und hat nicht wenig zur Aufklärung der Zusammensetzung der einzelnen Fette beigetragen. Ihre Ausführung ist aber in mancher Hinsicht unbequem. So ist die dazu verwendete Jodlösung ziemlich unbeständig und ändert ihren Wirkungswert schon während der zur Ausführung einer Analyse notwendigen Zeit um einen erheblichen Betrag. Wenn man diesen Fehler auch nach Möglichkeit durch gleichzeitige Ausführung eines blinden Versuchs zu beseitigen sucht, so ist dies doch nicht vollständig möglich, da die Änderung bei dem blinden Versuch und bei der mit Fett versetzten Lösung sicher nicht gleichartig erfolgt. Die lange Zeitdauer, nach den amtlichen Vorschriften<sup>1)</sup> 24 Stunden, ist ein weiterer Nachteil; durch Anwendung eines größeren Überschusses an Jod kann sie allerdings wesentlich abgekürzt werden<sup>2)</sup>.

Durch Zusatz von Salzsäure zu der v. Hüblschen Jodlösung wird diese sehr viel beständiger<sup>3)</sup>. Ein solcher Zusatz hat aber wieder andere Bedenken, da bei Anwendung einer derartigen Lösung, wie wir später zeigen werden, sich nicht nur Halogen, sondern auch Halogenwasserstoff an die doppelten Bindungen der Fettsäuren anlagern kann. Infolgedessen fällt dann die Jodzahl zu niedrig aus.

Die Wirkung der v. Hüblschen Jodlösung beruht im wesentlichen auf ihrem Gehalt von Jodmonochlorid, das sich durch Umsetzung zwischen dem Jod und dem Quecksilberchlorid bildet



Es lag daher nahe, von vornherein eine einfache Chlorjodlösung anzuwenden. Die von Ephraim<sup>4)</sup> vorgeschlagene alkoholische Chlorjodlösung hat keinen Anklang gefunden, da sie alle Nachteile der v. Hüblschen Lösung besitzt.

Wijss<sup>5)</sup> erhielt gute Resultate mit einer Lösung von Chlorjod, und Hanus<sup>6)</sup> mit einer solchen von Bromjod in Eisessig. Die Wijssche Methode hat in neuerer Zeit immer mehr Anerkennung gefunden, da sie den großen Vorzug einer viel kürzeren Einwirkungsdauer besitzt. Die Wijssche Lösung stellt man entweder durch Auflösung entsprechender Mengen Jodtrichlorid und Jod in Eisessig her, oder indem man 12 g Jod in einem Liter Eisessig löst, den Titer dieser Lösung bestimmt und langsam einen durch Waschen von Salzsäure befreiten Chlorstrom hindurchleitet, bis der Titer verdoppelt ist, was an dem Farbumschlag von Rotbraun nach Hellgelb leicht zu erkennen ist. Zum Lösen des Fettes verwendet Wijss an Stelle des Chloroforms Tetrachlorkohlenstoff. Mit dieser Lösung arbeitet man genau wie mit der v. Hüblschen. Das überschüssige Jod kann aber schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde zurücktitriert werden.

<sup>1)</sup> Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel. Herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamt. H. 2: Speisefette u. Speiseöle. Berlin 1912.

<sup>2)</sup> D. Hold e, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. 4. Aufl. Berlin 1913. S. 443.

<sup>3)</sup> Waller, Chem.-Ztg. 19, 1786 (1895).

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 8, 254 (1895).

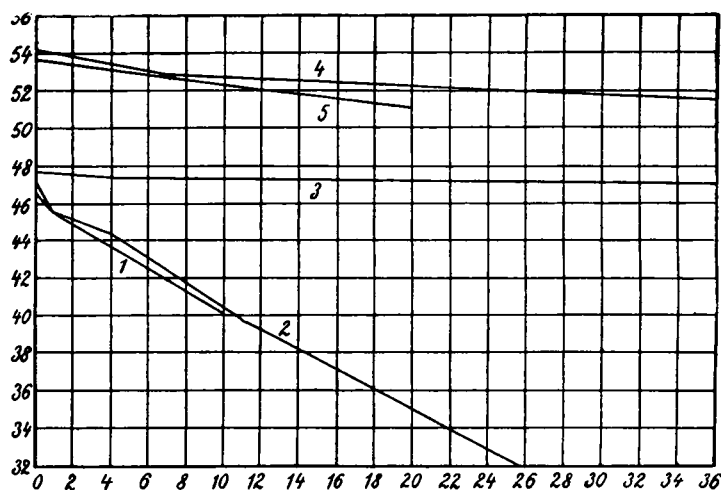
<sup>5)</sup> Angew. Chem. 11, 291 (1898); Z. f. analyt. Chem. 37, 277 (1898); Ber. 31, 750 (1898).

<sup>6)</sup> Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wacharten. 5. Aufl. Berlin 1908. S. 158.

Da in der Literatur nur wenig direkte Angaben über die Beständigkeit der zur Jodzahlbestimmung verwendeten Lösungen vorliegen, haben wir die Abnahme des Wirkungswertes bei vorschriftsmäßig hergestellten Lösungen untersucht. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Alter der Lösungen	Hüblsche Lösung	Hüblsche Lösung n. Benedikt-Ulzer <sup>6)</sup>	Waller-Hüblsche Lösung	Wijssche Lösung	Hanusche Lösung
Frisch bereitet	46,66	47,11	47,62	54,12	53,75
1 Stunde	46,00	—	—	—	—
1 Tag	45,70	45,70	47,46	54,00	—
2 Tage	—	—	—	53,65	—
4 „	43,86	44,25	47,40	—	—
5 „	—	—	—	53,15	53,05
7 „	—	—	—	52,82	—
10 „	40,10	—	—	—	—
11 „	—	38,89	—	—	—
20 „	—	—	—	—	51,00
26 „	—	31,81	—	52,06	—
34 „	—	—	47,10	—	—
50 „	—	—	45,60	—	—
74 „	—	—	—	49,17	—
210 „	—	—	42,60	—	—
1 Jahr	—	—	40,47	—	—

Die Zahlen bedeuten die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung, die auf je 25 ccm der betreffenden Lösung verbraucht wurden. Noch übersichtlicher wird der Verlauf der Änderungen durch die nachstehenden Schaulinien dargestellt.



1. v. Hüblsche Lösung. 2. v. Hüblsche Lösung nach Benedikt-Ulzer.  
3. Waller-Hüblsche Lösung. 4. Wijssche Lösung. 5. Hanusche Lösung.

Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Jodzahlen stimmen untereinander nicht immer überein. Über ihr Verhältnis zueinander sind zahlreiche Arbeiten ausgeführt worden. Wijss erhielt mit der Waller-Hüblschen Lösung meist etwas niedrigere Zahlen als mit der v. Hüblschen. Die mit letzterer Lösung bestimmten Jodzahlen hängen nach ihm in hohem Maße vom Alter der Lösung ab: mit zunehmendem Alter werden sie niedriger. Die mit seiner Lösung bestimmten Jodzahlen reiner Fettsäuren stimmen mit den theoretischen Werten recht gut überein. Kreis<sup>7)</sup> hat bei einer größeren Zahl von Fetten nach

<sup>7)</sup> Schweiz. Wochenschrift 1901, 215.

den Methoden von v. Hübl und von Wijs annähernd gleiche Werte erhalten. Zu dem gleichen Ergebnis ist auch eine ganze Anzahl anderer Autoren gekommen. Der Unterschied zwischen den v. Hüblschen und Wijschen Jodzahlen beträgt nach den Untersuchungen von Auguet<sup>8)</sup> durchschnittlich nicht mehr als 1%. Der Einfluß der Temperatur ist zwischen 10° und 25° vollständig zu vernachlässigen.

Tolmann und Munson<sup>9)</sup> fanden, daß man bei Ölen und Fetten, deren Jodzahl unter 100 liegt, nach den Methoden von v. Hübl, Wijs und Hanus nahezu dieselben Werte erhält. Bei Ölen mit einer Jodzahl über 100 werden nach den Methoden von Wijs und Hanus höhere Werte erhalten. Nach Hunt<sup>10)</sup> liegen die nach der Methode von Hanus bestimmten Zahlen zwischen den von v. Hübl und Wijs gefundenen Werten.

Wir haben ebenfalls die Jodzahl einiger häufiger vorkommenden Öle sowohl nach der Wijschen, wie nach der v. Hüblschen Methode bestimmt. Die Einwirkungsdauer der Halogenlösungen war in ersterem Falle  $\frac{1}{2}$  Stunde, bei der v. Hüblschen Lösung 6–8 Stunden. Der Überschuß an Halogen betrug bei den Versuchen mit Wijscher Lösung 40–45%, bei denen mit v. Hüblscher Lösung 60–70%. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Zur Vergleichung haben auch wir die von Ulzer und Klimont<sup>11)</sup> angegebenen Jodzahlen hinzugefügt.

	Wijsche Lösung	v. Hüblsche Lösung	Jodzahl nach Ulzer und Klimont
Ölsäure . . . .	89,8	—	—
Olivenöl . . . .	82,9	—	83
Mandelöl . . . .	99,1	—	93–101,9
Erdnußöl . . . .	100,1	—	—
„ . . . .	100,3	100,8	87–101
Ricinusöl . . . .	84,6	—	—
„ . . . .	84,4	86,0	82–85
Sesamöl . . . .	113,4	—	—
„ . . . .	113,5	112,3	103–110
Leinöl . . . .	174,3	—	—
„ . . . .	174,1	171,3	171–199
Rüböl . . . .	103,2	—	—
„ . . . .	103,8	102,0	99–105
Mohnöl . . . .	137,2	—	—
„ . . . .	137,3	136,5	132–157,5
Baumwollöl . . .	106,6	—	—
„ . . . .	106,4	107,2	102–111
Palmöl . . . .	52,7	—	—
„ . . . .	52,7	52,8	51–57
Knochenöl . . .	70,3	—	—
„ . . . .	70,6	70,0	—
Cocosöl . . . .	8,4	—	—
„ . . . .	8,5	8,1	8–9,5

Über den Verlauf der Reaktion und die dabei entstehenden Produkte gehen die Ansichten noch weit auseinander. v. Hübl nahm an, daß sich Chlorjod an die Doppelbindung anlagert, und ihm folgen die meisten Autoren. Lieberman<sup>12)</sup> hielt es auch für möglich, daß Chlor allein aufgenommen wird. Nach Schweitzer und Lungwitz<sup>13)</sup> tritt neben der Anlagerung von Halogen stets auch eine Substitution ein. Die bei der Substitution gebildete Halogenwasserstoffsäure wiesen sie in der Art nach, daß sie zu der titrierten Lösung ein Gemisch von Kaliumjodat zusetzten. Das durch die freie Säure ausgeschiedene Jod wird sodann wieder mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Diese bei der Substitution gebildete Säure hielten sie für Jodwasserstoffsäure, ohne jedoch einen besonderen Beweis dafür zu liefern.

Waller<sup>14)</sup> hielt die entstehende Säure für Salzsäure und erklärt deren Bildung durch Einwirkung von frei-

werdendem Chlor (aus Quecksilberchlorid und Jod) auf das Wasser der Lösung; der dabei ausgeschiedene Sauerstoff soll vom Fett aufgenommen werden.

Nach Wijs kann sich das in der v. Hüblschen Lösung enthaltene Chlorjod nicht mit Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Halogenwasserstoff umsetzen. Er ist daher der Ansicht, daß die bei der Reaktion entstehende Säure, die er für Chlorwasserstoffsäure hält, erst durch nachträgliche Wiederabspaltung aus dem zunächst entstehenden Anlagerungsprodukt gebildet wird.

Behufs Feststellung der günstigsten Bedingungen für die Erhaltung theoretischer Werte für die Jodzahlen war zunächst eine Untersuchung der Wirkung der reinen, ungemischten Halogene auf die Fette notwendig.

Die Halogene wurden in Eisessig aufgelöst und auf in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Olivenöl einwirken gelassen. Die erhaltenen Zahlen sind nachstehend zusammengestellt:

Dauer der Einwirkung	Art des Halogens	Jodzahl	Überschuß an Halogen
40 Minuten . . . .	Jod	19,72	80%
180 „ . . . .	Jod	22,84	85%
40 „ . . . .	Brom	79,34	45%
40 „ . . . .	Brom	79,65	40%
60 „ . . . .	Brom	80,46	40%
60 „ . . . .	Brom	80,23	50%
40 „ . . . .	Chlor	86,12	25%
40 „ . . . .	Chlor	87,31	24%

Wie man sieht, reagiert Jod am langsamsten, Brom schneller und Chlor am schnellsten. Die Jodzahl des verwendeten Olivenöls wurde nach der Wijschen Methode bei halbstündiger Einwirkungsdauer zu 82,9, mittels Waller-Hüblscher Lösung bei 18 stündiger Einwirkungsdauer zu 83,0 gefunden. Die mit reinem Jod und reinem Brom erhaltenen Werte sind somit wesentlich kleiner, der mit der Chlorklösung erhaltene aber erheblich höher.

Wir haben sodann die Einwirkung der in äquivalenten Verhältnissen gemischten Halogene untersucht.

Zur Herstellung dieser Lösungen wurden die entsprechenden Mengen Brom oder Jod in Eisessig gelöst und in die Lösung so lange Chlor eingeleitet, bis der Titer aufs Doppelte gestiegen war. Die mit diesen Lösungen für Olivenöl und Ölsäure erhaltenen Jodzahlen waren folgende:

Zeit der Einwirkung	Art der Lösung	Olivenöl		Ölsäure	
		Jodzahl	Überschuß an Halogen	Jodzahl	Überschuß an Halogen
30 Minuten	Chlorbrom	81,48	53%	88,45	42%
10 „	Chlorjod	82,15	40%	—	—
30 „	„	82,90	41%	89,81	40%
45 „	„	82,82	45%	—	—
30 „	Bromjod	82,54	40%	89,00	43%

Die Versuche wurden nunmehr in der Weise abgeändert, daß der Chlorjodlösung ein Chlorüberschuß von etwa 10% zugefügt wurde. Es zeigte sich, daß die Jodzahl von Olivenöl und Ölsäure stieg, wie auch nach dem Verhalten der reinen Chlorklösung zu erwarten war:

#### Jodzahl des Olivenöls:

Zeit der Einwirkung	Jodzahl	Überschuß an Halogen
10 Minuten	90,04	50%
30 „	90,46	40%
	90,57	41%
90 „	90,49	45%
	90,68	46%

#### Jodzahl der Ölsäure:

Zeit der Einwirkung	Jodzahl	Überschuß an Halogen
2 Minuten	94,19	40%
	95,09	42%
10 „	94,60	46%
	94,50	44%
30 „	95,16	45%
	95,17	42%

Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, daß bei Chlorüberschuß eine Substitution stattfindet. Bei jeder Halogen substitution wird eine äquivalente Menge Halogenwasserstoffsäure gebildet. Um deren Menge in einfacher Weise feststellen zu können, mußten die Versuche in neutraler

<sup>8)</sup> Ann. des falsific. 5, 459 (1912).

<sup>9)</sup> J. Am. Chem. Soc. 25, 244 (1903) u. 26, 826 (1904).

<sup>10)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 21, 454 (1902).

<sup>11)</sup> F. Ulzer u. J. Klimont, Allgem. u. physiol. Chemie der Fette. Berlin 1906.

<sup>12)</sup> Ber. 24, 4117 (1891).

<sup>13)</sup> Angew. Chem. 8, 245 (1895).

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. 10, 1787 u. 1831 (1895).

Lösung ausgeführt werden. Die Waller-Hübsche, die Hanussche und die Wijssche Lösung sind sauer, und in der Hübschen Lösung findet selbst eine Säurebildung statt.

Als Lösungsmittel wurde deshalb Tetrachlorkohlenstoff gewählt und entsprechend der Wijsschen Lösung drei Chlorjodlösungen in diesem Lösungsmittel hergestellt:

1. Eine Chlorjodlösung, in der Jod (13 g J auf 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff) und Chlor in äquivalenten Mengen vorhanden waren (Lösung A).
2. Eine Chlorjodlösung mit einem Chlorüberschuß von 10% (Lösung B).
3. Eine Chlorjodlösung mit einem Jodüberschuß von 2% (Lösung C).

Mit diesen Lösungen wurde die Jodzahl von reiner Ölsäure (K a h l b a u m) bestimmt.

Bei der Einwirkung dieser neutralen Lösungen wurden für die Jodzahl der Ölsäure folgende Werte erhalten:

Zeit der Einwirkung	Art der Lösung	Jodzahl	Überschuß an Halogen	Theoretische Jodzahl
30 Minuten	A	100,20	50%	89,95
		99,95		
30 „	B	105,40	45%	
30 „	C	90,95	60%	

Wie nach den früheren Befunden zu erwarten war, wird bei Gegenwart eines Überschusses an Chlor (B) die Jodzahl viel zu hoch gefunden. Sehr bemerkenswert ist es aber, daß auch bei Anwendung einer Lösung, die Jod und Chlor in genau äquivalentem Verhältnis enthält (A), die Jodzahl zu hoch ausfällt. Es liegt nahe, hieraus den Schluß zu ziehen, daß Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff nicht nur als einheitliche Verbindung auf die ungesättigte Säure einwirkt, sondern daß es zum Teil in seine Bestandteile gespalten ist, und diese auch für sich mit der Fettsäure in Reaktion treten.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Es wurde eine bestimmte Menge Ölsäure in einen 500 ccm-Kolben genau abgewogen, in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und dann die Jodzahl bestimmt, indem 50 ccm der Chlorjodlösung zugefügt wurden; nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde das überschüssige Halogen mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Darauf wurde der Inhalt des Kolbens bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Die entstandene Halogenwasserstoffsäure ging dabei in die wässrige Schicht über und wurde auf diese Weise von dem Reaktionsprodukt und dem Tetrachlorkohlenstoff getrennt. Das Volumen der wässrigen Lösung ist gleich 500 ccm — 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, also 450 ccm. In mehreren Proben von je 100 ccm wurde der Säuregehalt quantitativ bestimmt. Es erwies sich als gleichgültig, ob die Säure mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge titriert wurde oder ob man Kaliumjodid und Kaliumjodat zusetzte und das abgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat bestimmte. Aus der verbrauchten Menge an Kalilauge (oder Natriumthiosulfat) ließ sich nach der Gleichung

$$\text{KOH} : \text{J} = \text{verbrauchte Menge an KOH} : x$$

die Menge des der gebildeten Säure entsprechenden Jods feststellen und ebenso wie die Jodzahl in Prozenten ausdrücken.

Art der Lösung	Jodzahl der Ölsäure	Unterschied zwischen der gefundenen und theoret. Jodzahl	Prozente Jod entspr. der gef. Halogenwasserstoffsäure
A	99,95	10,00	4,62
B	105,40	15,45	8,31
C	90,95	1,00	0,53

Die theoretische Jodzahl der Ölsäure ist 89,95. Wie man sieht, entspricht die Menge der gebildeten Halogenwasserstoffsäure, auf Jod umgerechnet, fast genau der Hälfte des Überschusses der Jodzahl über den theoretischen Wert. Hieraus geht schon hervor, daß dieser Überschuß substituierend gewirkt haben muß, da in diesem Fall die eine Hälfte des überschüssigen Halogens als Substituent in das Reaktionsprodukt eintritt, während die andere Hälfte mit dem ersetzten Wasserstoffatom Halogenwasserstoffsäure bildet.

Das Reaktionsprodukt wurde von der wässrigen Lösung getrennt, mit Wasserdampf behandelt und auf diese Weise

vollständig von Tetrachlorkohlenstoff befreit, sodann im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Im wasserfreien Zustand ist es eine klare Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe. In diesem Produkt wurde der Chlor- und Jodgehalt bestimmt.

Art der Lösung	Jodzahl	% Chlor gefunden	% Chlor berechnet	% Jod gefunden	% Jod berechnet
A	99,95	9,48	7,97	26,60	28,54
B	105,40	12,05	—	21,66	—
C	90,95	7,93	—	28,56	—

Die berechneten Werte geben die Menge Halogen an, die bei einfacher Anlagerung von Chlorjod, also beide Halogene im äquivalenten Verhältnis, aufgenommen würden.

Wenn wir von der geringen Menge substituierten Wasserstoffs absehen, können wir uns die Reaktionsprodukte als aus Ölsäure und Halogen zusammengesetzt denken. Die Menge der Ölsäure darin finden wir demgemäß, wenn wir den Prozentgehalt an Halogen von 100 abziehen. Aus den auf diese Weise erhaltenen Werten läßt sich die auf ein Grammolekül Ölsäure kommende Menge von Chlor und Jod berechnen:

Art der Lösung	Auf 1 Molekül Ölsäure ist vorhanden	Unterschied zwischen gefund. und berechnetem Jod	Unterschied zwischen gefund. und berechnetem Chlor
	Jod Chlor		
A	117,43 41,85	— 9,49	+ 6,39
B	92,20 51,30	— 34,72	+ 15,84
C	126,90 35,40	— 0,02	— 0,06

Würde sich nur Chlorjod anlagern, so müßte auf ein Grammolekül Ölsäure ein Grammatom Jod (126,92) und ein Grammatom Chlor (35,46) kommen. Wie man sieht, ist dies bei Anwendung einer Chlorjodlösung, die einen kleinen Überschuß an Jod (etwa 2%) enthält, innerhalb der Fehlergrenzen der Fall. Der Unterschied zwischen den gefundenen und berechneten Werten kommt daher, daß sich nicht einfach Chlorjod an die Doppelbindung anlagert, sondern daß einmal an Stelle von Jod Chlor eintritt, und zweitens eine Substitution stattfindet, die sich in folgender Weise berechnen läßt.

Bei Anwendung von Lösungen, die Chlor und Jod in äquivalenten Verhältnissen enthalten (A), oder bei denen das Chlor im Überschuß vorhanden ist (B), enthalten die Reaktionsprodukte zu wenig Jod und zu viel Chlor. Rechnet man das fehlende Jod auf Chlor um, so gibt der Unterschied zwischen dem gefundenen Chlorüberschuß und dem zur Deckung des fehlenden Jods berechneten Chlor die Menge des substituierenden Chlors an.

Art der Lösung	Fehlendes Jod auf Chlor umgerechnet	Gesamter Chlorüberschuß	Durch Substitution eingetretenes Chlor
A	2,65	6,39	3,74
B	9,70	15,84	6,14

Auch diese Zahlen beziehen sich auf 1 Grammolekül Ölsäure.

Wie die folgende Tabelle zeigt, stellt die Summe des substituierenden und des in Form von Halogenwasserstoffsäure ausgetretenen Halogens gerade den Überschuß über die theoretische Jodzahl dar:

Art der Lösung	Jodzahl gefunden	Jodzahl berechnet	Unterschied der Jodzahlen	% Jod berechn. aus der Chlor-Substitution	% Jod entspr. der gefundenen Säure	Gesamter Überschuß an Jod
A	99,95	89,95	10,00	4,74	4,62	9,36
B	105,40	89,95	15,45	7,78	8,31	16,09

Hieraus geht hervor, daß ein Überschuß an Chlor zu einer Substitution führt, daß aber auch, wenn die Halogene in äquivalenten Verhältnissen in der Lösung enthalten sind, ebenfalls Substitution eintritt. Die freiwerdende Halogenwasserstoffsäure wird also nicht, wie W i j s meint, durch nachträgliche Wiederabspaltung gebildet, sondern entsteht infolge einer Substitution.

Fügten wir zu der äquivalenten Chlorjodlösung konz. Salzsäure hinzu, wobei wir deren Menge allmählich von 0,1% ab steigerten, so sank die Jodzahl, bei größerem Zusatz sogar noch unter den theoretischen Wert. Hieraus läßt sich schließen, daß die Salzsäure eine zweifache Wirkung ausübt, und zwar in kleinen Mengen (bis etwa 0,5%),

verhindert sie durch ihre Anwesenheit die Bildung von neuer Salzsäure und drängt infolgedessen die Substitution zurück. Diese Wirkung übt sie aber nur bis zur Erreichung einer bestimmten Konzentration aus, über diese Grenze hinaus beginnt sie auf die Doppelbindung selbst einzuwirken, indem sie sich daran anlagert.

Dies ergibt sich aus folgenden Versuchen. Wir haben der Wijsschen Lösung 4% konz. Salzsäure zugesetzt und mit dieser Lösung, sowie mit einer normalen die Jodzahl des Mandelöls unter sonst gleichen Bedingungen bestimmt. Mit der normalen Lösung erhielten wir nach halbstündiger Einwirkungsdauer (bei Anwendung von 50% Überschuß an Halogen) für die Jodzahl 99,1, nach Zusatz von Salzsäure 90,2. Ferner haben wir zu der Waller-Hübischen Lösung die doppelte Menge Salzsäure zugesetzt und erhielten dann mit dieser Lösung als Jodzahl für die Ölsäure 84,4, während eine normale Lösung die Jodzahl 94,8 ergab. Diese Wirkung der Salzsäure auf die Doppelbindung konnten wir noch durch folgenden Versuch bestätigen. Wir brachten eine genau abgewogene Menge Ölsäure mit 0,5 ccm konz. Salzsäure zusammen und bestimmten nach einiger Zeit nach der Wijsschen Methode die Jodzahl. Anstatt des theoretischen Wertes 89,95 erhielten wir jetzt die Jodzahl 81,2.

Es sei noch erwähnt, daß die Gegenwart von konz. Salzsäure selbst bei einem Chlorüberschuß den Wert der Jodzahl herunterzudrücken vermag. Mit einer Lösung, die einen Chlorüberschuß neben Chlorjod enthielt, erhielten wir als Jodzahl für reine Ölsäure 92,2. In einer zweiten Probe wurde die Ölsäure mit 1 ccm konz. Salzsäure zusammengebracht, mit derselben Lösung wie vorher die Jodzahl bestimmt und unter dem theoretischen Wert zu 89,0 gefunden.

Aus diesem Grunde sind Lösungen, die wie die Waller-Hübische Lösung größere Mengen Salzsäure enthalten, ungeeignet zur Bestimmung der Jodzahl.

Durch einen Jodüberschuß läßt sich die Substitution beseitigen und zum Teil auch (wenn der Überschuß eine bestimmte Grenze überschreitet) die Anlagerung herunterdrücken. Wir bestimmten mit einer Wijsschen Lösung, die einen Jodüberschuß von 25% enthielt, die Jodzahl der Ölsäure zu 84,5 und 84,4. Gleichzeitig angestellte Versuche mit einer normalen Wijsschen Lösung (mit einem Jodüberschuß von etwa 2%) ergaben bei sonst gleichen Bedingungen die Werte 89,9 und 89,8. Ein zu großer Jodüberschuß ist daher ebenfalls zu vermeiden.

Aus unseren Untersuchungen ergibt sich somit, daß zur Bestimmung der Jodzahl die Wijssche Lösung (Chlorjod mit einem kleinen Überschuß an Jod, gelöst in Eisessig) bei weitem die beste ist. Die Anwesenheit von Essigsäure, die auf die Doppelbindung nicht einwirkt und doch die nötigen H-Ionen enthält, um die Substitution zurückzudrängen, läßt sie am geeignetsten erscheinen. Dazu kommt noch ein sehr wesentlicher Umstand hinzu: die zur Bestimmung der Jodzahl notwendige Zeit überschreitet nicht  $\frac{1}{2}$  Stunde, während die Hübische Methode 6–24 Stunden in Anspruch nimmt. Die Ergebnisse nach der Wijsschen Methode weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten auf.

Will man mit Hilfe der Jodzahl die Konstitution einer noch unbekannten Verbindung feststellen, so darf man sich aber doch nicht darauf verlassen, daß die nach der Wijsschen Methode erhaltene Zahl wirklich dem theoretischen Werte entspricht. In diesem Fall geht man am sichersten, wenn man den von uns mit gutem Erfolg benutzten Weg einschlägt: Bestimmung der Jodzahl mit einer Chlorjodlösung in Tetrachlorkohlenstoff, Messung der gebildeten Menge Säure und Analyse des gebildeten Reaktionsproduktes. Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich dann stets in der vorher gezeigten Weise sowohl die Menge des angelagerten, wie auch die des durch Substitution eingetretenen Halogens berechnen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde die Beständigkeit der zur Bestimmung der Jodzahl dienenden Lösungen untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, daß die größte Beständigkeit die Waller-Hübische

Lösung aufweist, dann folgt die Wijssche und Hanussche und zu den unbeständigsten gehört die von v. Hüb. l.

Da man bei der Bestimmung der Jodzahl mit der Wijsschen Lösung aber nur eine 12mal kürzere Einwirkungszeit braucht als mit der Waller-Hübischen, so ist relativ die Wijssche Lösung die beständigste.

2. Es wurde die Einwirkung von reinen und gemischten Halogenen auf Ölsäure untersucht. Dabei zeigte sich, daß Chlor am energischsten, Brom weniger und Jod am langsamsten einwirkt.

Auch bei Anwendung von Jod und Chlor in äquivalenten Mengen wird mehr Chlor als Jod angelagert, außerdem wirkt das Chlor noch mehr oder weniger stark substituierend. Die Substitution wird durch die Gegenwart von H-Ionen zurückgedrängt.

Es ist aber nicht zweckmäßig, konz. Salzsäure in größeren Mengen zuzusetzen, wie es in der Waller-Hübischen Lösung geschieht, weil sich konz. Salzsäure (bei Überschreiten einer gewissen Konzentration) an die Doppelbindung anlagert.

3. Halogenwasserstoffsäure entsteht nur durch Substitution.

4. Zur Feststellung der Konstitution einer noch unbekannten Verbindung mittels der Jodzahl genügt deren Bestimmung mit Wijsscher Lösung allein nicht, man muß sie mit einer Chlorjodlösung in Tetrachlorkohlenstoff bestimmen, durch Titration der mit Wasser ausgezogenen Säure die Größe der Substitution feststellen und das Reaktionsprodukt analysieren. Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich die theoretische Jodzahl berechnen. [A. 53.]

## Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1913.

Von H. von KÉLER, Leverkusen.

Schluß von S. 235.

### Ammoniak.

Dipl.-Ing. Karl Burkheiser, Hamburg<sup>99</sup>), verwendet die Cyanverbindungen der Steinkohlendestillationsgase, indem er sie zunächst in Rhodanverbindungen und diese dann in Ammoniak überführt.

Stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen leitet Fritz Schreiber, Waldenburg i. Schlesien<sup>100</sup>), bei Temperaturen unter Rotglut, z. B. bei 200° über hydratische Eisenoxyde und erhält mit gutem Ausbringen Ammoniak.

Das größte Interesse wird der fabrikatorischen Gewinnung des Ammoniaks aus den Elementen entgegengebracht. Die Badische Anilin- & Sodafabrik, die auf diesem Gebiete bahnbrechend vorgegangen ist, hat zahlreiche Verbesserungen ihrer Verfahren eingeführt.

Bei der Verwendung von Eisen oder Eisennitrid als Katalysator<sup>101</sup>) hat es sich gezeigt, daß die Kontaktwirkung dann besonders groß ist, wenn diese Materialien bei Temperaturen von nicht über 600° hergestellt sind.

Die Badische Anilin- & Sodafabrik<sup>102</sup>) hat nun gefunden, daß bei der Reduktion der Eisenverbindungen diese Temperatur überschritten werden kann, wenn man dafür sorgt, daß bei der Reduktion zu metallischem Eisen, resp. bei der Nitridherstellung unzersetzt Ammoniak stets im Überschuß vorhanden ist. Der Vorteil einer Reduktion resp. Nitridbildung bei höherer Temperatur liegt in dem viel rascheren Verlauf des Prozesses.

Denselben Effekt erreicht man<sup>103</sup>), wenn man reines Eisen mit Sauerstoff oxydierend schmilzt, die Masse nach dem Erstarren zerkleinert und in einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch bei 800–900° rasch reduziert. Diese Kontaktmasse ist im Dauerbetrieb viel wirksamer als das Eisen, aus dem sie gewonnen wurde.

In dem Hauptpatente 249 447<sup>104</sup>) ist die Anwesenheit

<sup>99</sup>) D. R. P. 256 893; Angew. Chem. **26**, II, 184 (1913).

<sup>100</sup>) D. R. P. 257 188; Angew. Chem. **26**, II, 184 (1913).

<sup>101</sup>) D. R. P. 247 852; Angew. Chem. **25**, 1648 (1912).

<sup>102</sup>) D. R. P. 256 855; Angew. Chem. **26**, II, 184 (1913).

<sup>103</sup>) D. R. P. 259 702; Angew. Chem. **26**, II, 347 (1913).

<sup>104</sup>) Angew. Chem. **25**, 1929 (1912).