

Wir haben ferner nachgewiesen, daß bei der totalen Acetolyse der Äthylcellulose bis zum acetylierten Äthylzuckergemisch diese Phase der Depolymerisation durchlaufen wird, in dem die Depolymerisate unsten des gebildeten Zuckers verschwinden. Aus der chemischen Verschiedenheit der von uns aufgefundenen Depolymerisate (nach 2 und nach acht Stunden, sowie neuerdings nach 2, 5, 44 Stunden) geht hervor, daß an dem ursprünglich entstandenen Depolymerisat bei gleichbleibendem Molekulargewicht Veränderungen gehen, bevor daraus die Zuckermoleküle entstehen. Die Acetolyse der Äthylcellulose bis zum Äthylzucker durchläuft also mindestens zwei Zwischenphasen, wenn wir von den zunächst stattfindenden Quellungs Vorgängen einmal absehen.

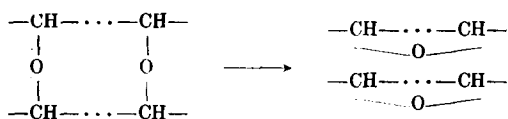
Wir dürfen nun mit Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß diese Abbaufolge in analoger Weise sich bei der Acetolyse der Cellulose vollzieht. Es ist hier nur bisher nicht möglich gewesen, Depolymerisationsprodukte und Hydrolyseprodukte methodisch zu trennen.

Für den größten Teil der in dieser Arbeit durchgeführten Analysen sind wir Frl. L. Naß zu Dank verpflichtet.

Für die Frage der Cellulosekonstitution ist es notwendig zu wissen, wieviel Cellobiose in der Cellulose vorgebildet ist. Diese Frage direkt zu entscheiden, ist schwierig, da das Acetolysierungsmittel unter Umständen auch gleichzeitig die entstehende Cellobiose angreift und zu Zucker acetolysiert. Durch die von Ost angegebenen Acetolysierungsbedingungen wird augenscheinlich die Cellobiose vor der Acetolyse bewahrt, indem sie sich dieser durch Auskristallisieren entzieht. Die Frage ist die, ob nicht doch ein Teil der Cellobiose gespalten wird. Die Frage läßt sich direkt durch die Acetolyse nicht entscheiden. Herr Freudenberg²¹⁾ glaubt, sie indirekt entscheiden zu können, indem er Cellobiose dem Acetolysierungsgemisch aussetzt und die Menge zugunsten der Cellobiose beim Abbau der Cellulose bucht, die hierbei in Form von Zuckeracetat verschwindet. Wir haben derartige Versuche lange vor Herrn Freudenberg in unserem Laboratorium ausgeführt und haben erkannt, daß sie nicht stichhaltig sind, da die Acetolyse der Cellulose und die Acetolyse der Cellobiose nicht miteinander verglichen werden können. Bei der Acetolyse der Cellulose werden, wie oben gezeigt ist, Phasen durchlaufen, die noch keine freie Cellobiose enthalten. Herr Freudenberg vernachlässigt mit anderen Worten bei der Interpretation seiner Ergebnisse die Depolymerisationsgeschwindigkeit der Cellulose zu Cellulose. Solange Herr Freudenberg uns also den Beweis schuldig bleibt, daß die Depolymerisationsgeschwindigkeit der Cellulose unendlich klein ist gegenüber der Acetolysengeschwindigkeit sind seine mitgeteilten Versuche, die dazu dienen sollten, unseren in vorläufiger Mitteilung wiedergegebenen Versuchen „die Beweiskraft abzusprechen“, a priori abzulehnen. Wir haben nun aber in der vorliegenden Abhandlung den Beweis erbracht, daß bei der Acetolyse der Äthylcellulose Depolymerisationsphasen durchlaufen werden, in denen noch kein reduzierender Zucker auftritt. Wir können mit großer Wahrscheinlichkeit von der Äthylcellulose auf die Cellulose schließen und annehmen, daß auch diese unter dem Einfluß des Acetolysierungsmittels Depolymerisationsphasen durchläuft. Es ergibt sich, daß die Depolymerisationsgeschwindigkeit bei der Acetolyse der Cellulose keineswegs vernachlässigt werden darf.

Herr Freudenberg glaubt, seinen Versuchen noch besonderen Rückhalt zu verleihen, indem er am Ende seiner Abhandlungen darauf hinweist, daß Herr Karrer²²⁾ auch zu seinem Ergebnis gekommen sei. Hat sich Herr Freudenberg im übrigen bemüht, bei seinen Cellobiosespaltsversuchen nach Möglichkeit die Verhältnisse bei der Acetolyse der Cellulose zu imitieren, indem er versuchte, Gleichgewichtsverhältnisse der in Frage stehenden Reaktionsprodukte zu berücksichtigen, so müssen wir die Anordnungen Karrers vollends ablehnen. Herr Karrer acetolysiert ohne weiteres Cellulose und Cellobiose $\frac{1}{2}$ Minute lang bei 105°. Dann setzt er im Endresultat beide Prozesse gleich. Selbst wenn keine Depolymerisationsphasen durchlaufen würden, ist diese Anordnung unzulässig. Es ergibt sich dies ohne weiteres durch den Hinweis, daß alle Acetolysierungen Gleichgewichtsreaktionen sind. Nun kommt aber das oben erörterte Moment hinzu, daß beim Übergang von Cellulose zu Cellobiose-Glykose außer den Quellungsphasen auch Depolymerisationsphasen durchlaufen werden. Die Ergebnisse der Karrerschen²²⁾ Versuche sind also noch weniger stichhaltig wie die oben erörterten. [A. 180.]

merisationen der Stärke um Nebenvalezen handeln muß. Es kann sich auch um Bindungsverschiebungen handeln, die folgendermaßen aussehen:



Dann würden wir den Begriff der Nebenvalezen für die Stärke gar nicht nötig haben.

²¹⁾ B. 54, 767 [1921].

²²⁾ Helv. chim. act. 4, 174 [1921]: Durch die vorstehende Wiedergabe eines Teiles unserer Versuche erübrigt sich eine Erwiderung auf die Kritik des Herrn Karrer an unseren früher, übrigens ausdrücklich als vorläufig mitgeteilten Versuchen.

Studien über Vorschläge zur Bestimmung der Jodzahl der Fette mittels des Jodmonochlorids in Tetrachlorkohlenstoff.

Von B. M. MARGOSCHES und RICHARD BARU.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der Hochschule Brunn.)

(Eingeg. 30.7. 1921.)

In der Kriegszeit brachte es in manchen Ländern der M. Eisessig mit sich, daß man von der Jodzahlbestimmung nach der Methode von Wijs Abstand nehmen mußte, obwohl diese gegen die bekannte Methode von v. Hübl besondere Vorzüge (Haltbarkeit der Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig und kurze Versuchsdauer) aufweist.

Am 29. Juli 1918 berichtete Eug. Hildt¹⁾ in einer Sitzung der Société des chimistes français, in Paris, über eine Abänderung der „Wijschen Jodlösung“, wonach an Stelle des Eisessigs Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für Jodmonochlorid empfohlen wird. Bei der Methode von Wijs dient der Tetrachlorkohlenstoff nur als Fettlösungsmittel; verwendet man diesen gleichzeitig als Lösungsmittel für das Jodmonochlorid, so erhält man eine an Halogen reichere und nach Hildt auch wohlfeilere Lösung als die „Jodlösung“ von Wijs. Die Wohlfeilheit des Verfahrens führt Hildt darauf zurück, daß man nur 5 bis höchstens 10 ccm der Hildt-Lösung zur Versuchsdurchführung benötigt, und den hierbei verbrauchten Tetrachlorkohlenstoff leicht zurückgewinnen kann²⁾. Gegenüber der „Hüblschen Jodlösung“, einer alkoholischen Jod-Quecksilberchloridlösung — deren rasche Veränderlichkeit des Titers stets die Ausführung eines Leerversuchs erfordert —, zeichnet sich die „Hildtsche Jodlösung“, ebenso wie die von Wijs, durch besondere Haltbarkeit aus.

Aus dem im Chem. Zentralblatte (1919, II, 722) erschienenen Referate über die Arbeit von Hildt konnte nicht entnommen werden, ob Hildt seinen Vorschlag mit einer großen Zahl systematischer Versuchsreihen belegt hat und ob auch die diesbezügliche Literatur herangezogen worden ist. Über diese Fragen hat erst ein Sonderabdruck der Originalarbeit Aufschluß gegeben³⁾. Die in kurzen Zügen gehaltene Arbeit enthält nur sehr wenig experimentelles Material. Hildt hat unter Heranziehung von Olivenöl, Erdnußöl und Baumwollsaamenöl nur drei Versuche mit entsprechenden Parallelversuchen verzeichnet; Vergleichswerte der untersuchten Produkte nach dem Hübl- und Wijs-Verfahren fehlen. Es erscheint notwendig, um Mißverständnisse zu vermeiden, das Wenige, was Hildt in dieser Richtung anführt, wörtlich wiederzugeben:

„.... Les résultats sont comparables entre eux et à ceux de Hübl, ainsi le même échantillon d'huile d'olive a donné un indice de 85 pour un opérateur et 85,7 dans deux essais, d'un autre opérateur et à 5 jours d'intervalle. Un échantillon d'arachide a donné 88,9 et 88,2 pour deux opérateurs différents. Un échantillon de coton a donné 112,4 et 112,5 pour un même opérateur à 3 jours d'intervalle....“

Bemerkenswert erscheint, daß Hildt einen Vorgänger in A. Marshall⁴⁾ besitzt. Letzterer hat bereits vor mehr als zwei Jahrzehnten vorgeschlagen, neben der Wijschen Lösung auch eine Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff zur Bestimmung der Jodzahl zu verwenden. Nach Marshall (conf. Chem. Zentralblatte 1900, I, 1039) gibt eine solche Lösung Werte in der gleichen Höhe mit denen nach Wijs. Es findet hierbei nur eine Anlagerung von JCl statt, Substitution tritt nicht ein. In den bekannten Werken von Benedikt-Ulzer und von Lewkowitsch wird der Vorschlag von Marshall nur kurz angedeutet; die betreffenden Referate in Fachzeitschriften sind kurz gehalten und widersprechen sich zum Teil.

Auch eine im Jahre 1902 erschienene Arbeit von F. W. Hunt⁵⁾ über vergleichende Untersuchungen verschiedener Methoden zur Bestimmung der Jodzahl, die in direktem Zusammenhange mit der Marshall-Arbeit steht, wird in verschiedenen Referaten in verschiedener Weise wiedergegeben. Nach dem Referate im Chem. Zentralblatte (1902, I, 1253) hat Hunt vergleichende Studien mit einer Wijslösung in der von Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 213 [1900]) empfohlenen Modifikation ausgeführt und hierbei höhere Resultate als nach dem Hüblverfahren erhalten.

Aus einer Arbeit von F. H. van Leent⁶⁾ (conf. Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 661 [1904]) geht einwandfrei hervor, daß Marshall mit

¹⁾ Eug. Hildt, Sur une modification de la liqueur de Wijs pour la détermination des indices d'iode. Revue des produits chim. 21, 254 [1918].

²⁾ Unseres Erachtens ist als wohlfeile „Jodlösung“ im Vergleiche zu Hübl- und Wijs-Lösungen eigentlich nur die Aschmansche Lösung zu bezeichnen. Vgl. B. M. Margosches und Richard Baru „Orientierende Versuche über die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Jodzahl nach Aschman (Chem. Ztg. 1921).“

³⁾ Der Sonderabdruck wurde uns in liebenswürdiger Weise vom Autor zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ A. Marshall, Journ. Soc. chem. ind. 19, 213 [1900].

⁵⁾ F. W. Hunt, Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 454 [1902].

⁶⁾ F. H. van Leent, Chem. Weekblad 1, 773 [1904].

einer Lösung von Jodmonochlorid in vollkommen trockenem Tetrachlorkohlenstoff arbeitete und dabei ebenso schnell die gleichen Jodzahlen erhielt wie mit Wijscher „Jodlösung“. (Die Originalarbeiten von Marshall und von Hunt sind uns nicht zugänglich.)

Es ist heute eine feststehende Tatsache, daß die Jodzahlen nach der Methode von Wijs in vielen Fällen viel höher liegen als die Hübischen Jodzahlen des gleichen Produktes. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet sind die Angaben im Schrifttum über die beim Arbeiten mit einer Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff zu erhaltenden Jodzahlen als „schwankend“ zu bezeichnen. Nach Marshall erhält man Zahlen, die denen nach der Methode von Wijs entsprechen, während nach Hildt die ermittelten Zahlen den Hübischen Jodzahlen gleichkommen. Hunt will Zahlen erhalten haben, die höher als die Hübischen sind, und in diesem Falle bleibt sogar die Frage offen, ob die erhaltenen Zahlen die Wijs-Jodzahlen erreicht oder gar überschritten haben. Von vornherein ist aus den Erfahrungen, die man mit der Wijslösung gemacht hat, eine Annäherung an die Wijswerte oder eine Überschreitung letzterer zu erwarten, um so mehr als Hildt selbst die energische Wirkung der vorgeschlagenen Lösung hervorhebt.

Die Hildtsche Arbeit, aus dem Jahre 1918, könnte vielleicht dazu führen, daß man wieder an die Heranziehung einer solchen Methode tritt, und es erschien daher von Interesse, an der Hand besonderen experimentellen Materials die Umstände, welche bei Benutzung einer Jodmonochlorid-Tetrachlorkohlenstofflösung zu den angegebenen verschiedenen Versuchsergebnissen führten, zu erforschen.

Hildt nahm ursprünglich die Herstellung der Lösung von Jodmonochlorid in der Weise vor, daß durch eine 3–4%ige Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff ein trockener Chlorstrom bis zur Verdoppelung des ursprünglichen Titors eingeleitet wurde, so ähnlich wie beim Wijsverfahren. Da es jedoch bei dieser Herstellungsweise leicht auch zur Bildung geringer Mengen von Jodtrichlorid kommen kann, empfiehlt Hildt in einer Lösung von bestimmtem Titer von trockenem Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, die berechnete Menge Jod zu lösen.

Durch Einleiten eines trockenen Chlorstromes in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde von uns unter anderen Lösungen beispielsweise eine bereitet, von welcher 5 ccm 0,0663 g Chlor enthielt, wie dies nach erfolgtem Zusatz von Jodkalium durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung ermittelt wurde. Um daraus eine Lösung von Jodmonochlorid zu erhalten, wurden 23,7303 g Jod in 500 ccm dieser Chlor-Tetrachlorkohlenstofflösung der bekannten Reaktion entsprechend gelöst. Mit dieser Lösung (von intensivem Chlorgeruche) wurden nun die Jodzahlen einer größeren Zahl von Fetten und Fettsäuren bestimmt und zum Vergleich die Jodzahlen nach den Methoden von Hübl und von Wijs herangezogen.

Zur Durchführung der Bestimmung empfiehlt Hildt für 0,2 g eines nicht trocknenden Öles 5 ccm der von ihm vorgeschlagenen „Jodlösung“, 10 ccm sollen für alle Fälle genügen. Die Einwirkungs-dauer beträgt $\frac{1}{2}$ –2 Stunden, und man verfährt bei der Durchführung in der gleichen Weise wie bei der Methode von Wijs. Die Überprüfung der Hildt-Methode wurde derart ausgeführt, daß von trocknenden Ölen ungefähr 0,12 g, von nicht trocknenden Ölen ungefähr 0,2 g eingewogen, 5 ccm Hildtlösung hinzugefügt und, nach einigem Umschwenken, bei Zimmertemperatur, in der Regel zwei Stunden stehengelassen wurde. Nach Hinzufügen von 25 ccm 10%iger Jodkaliumlösung und Verdünnen mit ungefähr 300 ccm Wasser wurde der Halogenüberschuß durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung gemessen. Die Berechnung geschah in der üblichen Weise.

Aus einer größeren Zahl durchgeführter Versuche seien nur einige besonderes Interesse bietende Daten angeführt (vgl. Versuchsreihe I).

Versuchsreihe I.

Orientierende Versuche mit Jodmonochlorid-Tetrachlorkohlenstofflösung und vergleichende Versuche mit Hübl- und Wijs-Jodlösung.

Ein- wage ⁷⁾ in g	„Jodlösung“ ⁸⁾ Menge, Art	Einwir- kungs- dauer in Stunden	Verbr. ccm $\frac{n}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃	Überschuß in Prozenten d. angewandt. Jodmenge	J.-Z.
------------------------------------	---	--	--	--	-------

Ölsäure.

0,1239	20 ccm „Hüblg.“	6	8,81	71	90,3
0,1424	20 ccm „Wijslg.“	2	10,20	74	91,0
0,2059	5 ccm „Hildtlg.“	2	17,00	56	104,8

⁷⁾ Als Fettlösungsmittel wurden beim Hübl- und Wijs-Verfahren zur Einwage stets 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt. Bei Hildt-Versuchen blieb ein solcher Zusatz aus.

⁸⁾ Der Titer der betreffenden „Jod-Lösungen“, Hübl-, Wijs-, Hildt-lösungen, ist in dieser Versuchsreihe nicht verzeichnet, da bei den Einzelversuchen verschiedene „Jodlösungen“ der genannten Art verwendet wurden.

Ein- wage ⁷⁾ in g	„Jodlösung“ ⁸⁾ Menge, Art	Einwir- kungs- dauer in Stunden	Verbr. ccm $\frac{n}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃	Überschuß in Prozenten d. angewandt. Jodmenge	J.-Z.
------------------------------------	---	--	--	--	-------

Sesamöl.

0,1625	20 ccm „Hüblg.“	6	13,71	61	107,1
0,1045	20 ccm „Wijslg.“	2	9,04	77	109,8
0,1835	5 ccm „Hildtlg.“	2	17,19	55	118,9
0,1943	10 ccm „Hildtlg.“	2	19,09	75	124,7
0,1885	5 ccm verdünnte „Hildtlg.“	2	16,39	11	110,4
0,1914	10 ccm 1 T. „Hildt“	2	17,40	52	115,4
0,1873	15 ccm z. 1 Teil CCl ₄	2	17,48	68	118,5

Nigeröl.

0,1573	20 ccm „Hüblg.“	24	16,14	53	130,3
0,1087	20 ccm „Wijslg.“	2	11,43	71	133,5
0,1567	10 ccm „Hildtlg.“	2	18,52	67	150,0

Leinöl.

0,1172	20 ccm „Hüblg.“	24	16,50	53	178,7
0,1214	20 ccm „Wijslg.“	2	17,85	60	186,7
0,1260	5 ccm „Hildtlg.“	2	18,88	36	190,3

Rizinusöl.

0,2481	20 ccm „Hüblg.“	6	16,41	52	84,4
0,2430	20 ccm „Wijslg.“	2	16,29	63	85,1
0,2366	5 ccm „Hildtlg.“	2	19,29	50	103,5
0,2367	10 ccm „Hildtlg.“	2	22,49	70	120,6
0,1615	5 ccm verdünnte „Hildtlg.“	2	11,59	39	91,1
0,2195	10 ccm 1 T. „Hildt“	2	17,95	53	103,8
0,1628	15 ccm z. 1 Teil CCl ₄	2	15,20	73	118,5

Die Versuche zeigen, daß die mit der Hildtlösung ermittelten Zahlen in den meisten Fällen bedeutend höher liegen, nicht nur als die entsprechenden Hüblwerte, sondern sogar als die diesbezüglichen Wijswerte. Es war die Vermutung naheliegend, daß neben stattgehabter Halogenaddition auch Substitution stattfindet, obwohl eine solche nach Marshall auszuschließen wäre.

Um eine eventuelle Halogensubstitution festzustellen, wurden die Jodzahlen einer „Ölsäure Kahlbaum“ (reinst) bei Anwendung von wechselnden Substanzmengen und von verschiedenem Halogenüberschuß ermittelt und im Anschluß hieran die Bestimmung der „genauen Jodzahl“ nach dem Verfahren von H. Schweitzer und E. Lungwitz⁷⁾ vorgenommen.

Letzteres gründet sich bekanntlich auf der Tatsache, daß sich bei einer Substitution des Fettes durch Halogen eine der eingetretenen Halogenmenge äquivalente Menge Halogenwasserstoff bildet. Der entstandene Halogenwasserstoff wird jodometrisch gemessen. Bringt man von dem durch die Jodzahlbestimmung ermittelten Gesamtjod die doppelte Menge des nach Zusatz einer Jodid-Jodatlösung abgeschiedenen Jods in Abzug, so erhält man durch Umrechnung auf 100 g Einwage die „genaue Jodzahl“; diese gibt also die von 100 g Öl oder Fett addierte Halogenmenge, ausgedrückt in Gramm Jod an (vgl. Versuchsreihe II).

Versuchsreihe II.

Versuche mit Hildtscher „Jodlösung“ unter Bestimmung der „genauen Jodzahl“.

Einwirkungs-dauer: 2 Stunden.

Ein- wage in g	„Jodlösung“ Menge, Art	Verbr. in ccm $\frac{n}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃	Dem JH entspr. Jod in ccm $\frac{n}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃	Überschuß in Prozen- ten d. an- gewandten Jodmenge	J.-Z.	„Ge- naue J.-Z.“
----------------------	---------------------------	---	---	--	-------	------------------------

Ölsäure.

0,5261	10 ccm „Hildtlg.“	40,41	1,5	20	97,5	90,3
0,1963	5 ccm 5 ccm	15,42	0,5	39	99,7	93,3
0,1959	10 ccm Hildtlg. ent-	16,17	1,2	68	104,8	89,4
0,1010	5 ccm spr. 25,27 ccm	8,44	0,5	67	106,1	93,7
0,1020	10 ccm $\frac{n}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃	8,68	0,7	83	108,1	90,7

Die Annahme, daß die erhöhten Jodzahlwerte, welche man mit der Hildtlösung erhält, im Gegensatz zu den Angaben Marshalls auf Substitution zurückzuführen wären, wird durch den Versuch bestätigt.

Einige „Zeitversuche“ sollen noch über den Einfluß der Versuchsdauer bei der Anwendung der Hildtlösung zur Bestimmung der Jodzahl Aufschluß geben (vgl. Versuchsreihe III).

⁷⁾ Schweitzer und Lungwitz, Zeitschr. f. angew. Chemie 8, 245 [1895].

Versuchsreihe III.

Zeitversuche mit Hildtscher „Jodlösung“ unter Bestimmung der „genauen Jodzahl“

Ein- wage in g	„Jod- lösung“ Menge, Art	Einwir- kungs- dauer in Stunden	Verbr. in ccm $\frac{1}{10}$ n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Dem JH entspr. Jod in ccm $\frac{1}{10}$ n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Überschuß in Prozen- ten d. an- gewandten Jodmenge	J.-Z.	„Ge- naue J.-Z.“
<i>Ölsäure.</i>							
0,2550	5 ccm	$\frac{1}{120}$	18,48	0,5	26	92,0	87,2
0,2502		$\frac{1}{60}$	18,84	0,5	25	95,6	90,6
0,2587	„Hildt.“	$\frac{5}{60}$	19,44	0,5	22	95,4	90,6
0,2663	entsprechend	$\frac{1}{4}$	20,01	0,7	20	95,2	88,6
0,2675	24,97 ccm	1	18,89	0,7	21	96,2	89,6
0,2638	$\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2	20,12	0,8	20	97,2	89,6

Die energische Wirkung der Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff wird durch den ersten Versuch der Versuchsreihe III besonders illustriert, wonach bei „Ölsäure“ bei einer Einwirkungs-dauer von 30 Sekunden die Jodzahl 92 erhalten wird und bereits Substitution erfolgte. Im allgemeinen findet ein stetes Anwachsen der Jodzahlwerte mit zunehmender Einwirkungs-dauer statt.

Schließlich sei eine im Jahre 1914 in dieser Zeitschrift veröffentlichte, durch besondere Gründlichkeit sich auszeichnende Arbeit von W. Meigen und A. Winogradoff⁹⁾, welche Hildt ebenfalls übersehen hat, herangezogen. Meigen und sein Mitarbeiter haben unter anderem auch Jodzahlbestimmungen reiner Ölsäure mit den drei nachstehenden Tetrachlorkohlenstoff-Chlorjodlösungen ausgeführt.

1. Eine Chlorjodlösung, in der Jod und Chlor in äquivalenten Mengen vorhanden waren (Also ähnlich wie in der Hildt-lösung.) 2. Eine Chlorjodlösung mit einem Chlorüberschuß von 10% und 3. eine Chlorjodlösung mit einem Jodüberschuß von 2%.

Mit diesen neutralen Lösungen bestimmten nun Meigen und Winogradoff die Jodzahl reiner Ölsäure und fanden nicht nur bei Gegenwart eines Überschusses an Chlor die Jodzahl viel zu hoch (105,4), sondern auch bei Anwendung einer Lösung, die Jod und Chlor in genau äquivalentem Verhältnis enthielt (100,2 und 99,5). Nur bei Anwendung einer Chlorjodlösung mit einem Jodüberschuß von 2% wurden mit den theoretischen Werten gut übereinstimmende Jodzahlen erhalten. Die genannten Chemiker zogen hieraus den Schluß, 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. Meigen und Winogradoff haben den Vorschlag von Marshall nicht berücksichtigt, da die Arbeit dieser beiden Chemiker der Hauptsache nach andere Ziele hatte.

Die Ergebnisse von Meigen und Winogradoff gelten auch für die Hildtlösung und bestätigen die oben angeführten Versuchsreihen. Zu einem günstigeren Ergebnis müßten, den Angaben von Meigen und Winogradoff entsprechend, Versuche mit der „dritten“ (Chlorjodlösung), mit einem Überschuß von Jod, führen.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die im Schrifttum wiederholt erfolgten Vorschläge, eine Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff an Stelle der gebräuchlichen Hübl- oder Wijs-Jodlösung zur Bestimmung der Jodzahl der Fette zu verwenden, sind praktisch bedeutungslos.

Aus den Versuchsergebnissen mit Lösungen von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff ist folgendes zu entnehmen:

1. Die zu erhaltenden Werte stimmen im allgemeinen weder mit den Hübl- noch mit den Wijs-Jodzahlen überein; sie liegen meistens höher als die letzteren.

2. Nur bei nichtgenügendem Halogenüberschuß sind Zahlen erhältlich, die entweder den Hübl- oder den Wijs-Jodzahlen nahe- oder gleichkommen.

3. Neben der Halogenaddition findet im Gegensatz zu den Angaben von Marshall, je nach der Höhe des Halogenüberschusses und der Versuchsdauer in geringem oder nennenswertem Maße auch Halogensubstitution statt.

4. Übereinstimmende Werte können, wie aus den tabellarischen Übersichten hervorgeht, nur bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen erhalten werden.

Die angeführten Versuchsergebnisse gestatten auch eine völlige Klärung der sich widersprechenden Angaben im Schrifttum, wonach man mit einer Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff „Hüblwerte“ [Hildt, 1918], höhere Werte als nach der Hübl-methode [Hunt, 1902] oder „Wijswerte“ [Marshall, 1900] erhalten soll. Eine andere Ziele verfolgende Arbeit, von Meigen und Winogradoff (1914), konnte, soweit es erforderlich war, mit herangezogen und bestätigt werden. [A. 182.]

⁹⁾ W. Meigen und A. Winogradoff, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 241 [1914].

Personal- und Hochschulschriften.

Dr. A. Kratzer hat sich als Privatdozent für theoretische Physik in München habilitiert.

Es wurden berufen (ernannt): Dr. phil. F. Paneth, a. o. Prof. an der Universität Hamburg, als Abteilungsvorsteher am chemischen Institut der Universität Berlin; Dr. F. Schäfer, a. o. Prof. u. Direktor des Statistischen Amtes in Dresden, zum Honorarprofessor an der Technischen Hochschule in Dresden; Dr. Tourneaux von der Universität Montpellier zum Prof. der Chemie an der Universität Besançon.

Gestorben sind: Kommerzienrat Dr. Dorn, früherer Direktor der Firmen Siegle & Co. und Kast & Ehinger, Farbenfabriken, Stuttgart, am 26. 8. — Th. Helander, seit 1907 Hütteningenieur und Chemiker beim Eisenwerk Riddarhytte A.-B., seit 1914 Verwalter ihres Werkes Gisslarbo, Schweden, am 6. August, 39 Jahre alt. — Prof. Dr. C. Isenkræhe am 12. August in Trier. — Ing. E. Rasmussen in Helsingborg, Schweden, 32 Jahre alt. — A. Stahlacke, Oberingenieur der Sulfittstoffabrik Svanö A.-B., in Svanöbruk, Schweden, im Alter von 52 Jahren. — Kommerzienrat C. Trapp, Mitbegründer der Trapp & Münch A.-G., Fabrik photographischer Papiere, in Friedberg, Hessen, im Alter von 78 Jahren.

Aus der Technik.

Ein neues Handelsgas.

Wie uns mitgeteilt wird, beabsichtigt eines unserer bekannten Hüttenwerke demnächst mit der Herstellung von Methan (Sumpfgas, Vulkangas) zu beginnen. Da bis jetzt dieses Gas in größeren Mengen im Handel nicht zu haben war, so bedeutet die nun ins Leben tretende neue Fabrikation eine Erweiterung unserer Industrie der verflüssigten und verdichteten Gase. Das Methan wird in den bekannten Stahlflaschen üblicher Größe und auf 125–150 Atmosphären komprimiert in Verkehr gebracht werden. Da die bekannten Wasserstoff-Stahlflaschen auch zur Füllung mit Methan ohne weiteres verwendet werden können, so brauchen weder neue Flaschen angeschafft, noch Änderungen an Ventilen vorgenommen zu werden.

Methan ist ein schwach riechendes, physiologisch anscheinend fast indifferentes Gas mit einem Heizwert von etwa 9000 Wärmeinheiten im Kubikmeter. Sein Heizwert ist mithin mehr als dreimal so hoch wie der des Wassergases und zweimal so hoch wie der des besten Leuchtgases. Die Benutzung des Methans hebt vollkommen die schädlichen Wirkungen der sog. „Sperrstunden“ auf und macht unabhängig von Betriebsstörungen und Arbeitseinstellungen in den Gasanstalten. Das Methan kann direkt aus der Stahlflasche mittelst eines Reduzierventils entnommen und der Verbrauchsstelle, z. B. dem Leuchtungskörper (Gasglühlicht) oder dem Gaskocher oder Gasofen zugeführt werden, ohne daß es nötig ist, das aus der Flasche strömende Methan durch Zwischenschaltung irgendwelcher Vorrichtung zu reinigen oder zu homogenisieren. Denn da das Methan bei seiner Gewinnung mittelst Verflüssigung bei tiefen Temperaturen von sämtlichen flüssigen Kohlenwasserstoffen befreit wird, so ist es ganz ausgeschlossen, daß einzelne Fraktionen des Stahlflascheninhaltes verschiedene Zusammensetzungen haben. Aus den mit der Fabrikation zusammenhängenden Gründen ist das in Verkehr gelangende Methan völlig frei von Schwefel- und Cyan-Verbindungen, so daß das Gas ohne jeglichen schädlichen Einfluß auch auf empfindliche Pflanzen, Bijouteriewaren usw. ist.

Es ist daher damit zu rechnen, daß sehr bald das Methan in Haushaltungen, Gastwirtbetrieben, im Kleingewerbe, in Laboratorien und überall dort Eingang finden wird, wo man selbst beim Versagen der Gasanstalten mit Leucht- und Heizgas versorgt bleiben will, und daß daher die Stahlflaschen mit Methan zum „eisernen Bestande“ im buchstäblichen Sinne des Wortes in solchen Betrieben werden, wo man auf jeden Fall vom Ausbleiben des Gases, aus welcher Ursache es auch sei, gesichert sein will.

Eine „Normalflasche“ von 40 Litern, wie solche zum Transport von Wasserstoff überall in Benutzung steht, enthält 5–6 ccm komprimiertes Methan, welches im Gebrauche und dem Heizwerte nach 12 ccm besten städtischen Leuchtgases entspricht. Methan läßt sich ohne weiteres in den meisten Gasglühlichtlampen, ob stehend oder hängend, und auch als Preßgas verwenden. Auch die meisten Koch- und Heizgasapparate und Laboratoriumsbrenner können ohne weiteres mit Methan betrieben werden. Wie sparsam dabei das Methan im Gebrauche ist, ersieht man daraus, daß man, um eine vollkommene Verbrennung zu erzielen, der Lampe oder dem Kochapparate, welche gewöhnlich auf eine bestimmte Luftzufuhr eingestellt sind, knapp die Hälfte der üblichen Leuchtgasmenge zuzuführen braucht.

Besonders willkommen wird das Methan überall dort sein, wo ein Anschluß an eine Gasanstalt nicht vorhanden oder nicht möglich ist, wie z. B. auf Dörfern, Gütern, Villen, in Fabrikbetrieben außerhalb der Städte, in Eisenbahnzügen, auf Schiffen usw.

Nach Versuchen von Prof. Hermann Richter im Hamburg eignet sich Methan besonders gut zur autogenen Bearbeitung von Kupfer, Messing, Aluminium und ähnlichen leicht schmelzenden Metallen, weil das Methan trotz seines überaus hohen Heizwertes mit dem Sauerstoff eine sehr milde Flamme ergibt.

Der Vertrieb des Methangases liegt zurzeit in Händen der Firma Fritz Hamm, G. m. b. H., Düsseldorf, Bismarckstr. 44–46, und zwar wird er von einer rechtsrheinischen Abfertigungsstelle im unbesetzten Gebiet stattfinden, so daß Ausfuhrbestimmungen und Zulaufgenehmigungen nicht benötigt werden.