

bungen und Auffaltungen lokaler Sedimente, c) Aufwälzung der Berge und Rückzug der See vom Kontinent, d) endlich große Aufwälzung von Bergketten und Wiederherstellung der alten Kontinentsgrenze. Derartige Revolutionen fanden vor allem im Tertiär statt, viele Millionen Jahre früher in der Carbonzeit, die zu der Aufwälzung der Appalachenkette führten, noch früher im Silur, Devon, noch weiter zurück immer häufiger im Archäikum. Außer den schon genannten Ursachen der Gebirgsbildung, dem Bestehen einer isostatischen Schicht im geschmolzenen Magma und den Gezeiten und Präzessionseffekten, sucht Joly diese aufeinanderfolgenden Revolutionen aus dem Gehalt der Kruste und Eklogitschale an radioaktiver Substanz zu erklären. Die Grundlage dieser Betrachtungen ist nach ihm die Tatsache, daß alle Gesteine an der Erdoberfläche und auch die basaltischen Gesteine, welche der Eklogitschale entstammen, eine bestimmte Menge Radium und Thorium enthalten. Nun ist bekannt, daß sowohl Radium wie Thorium durch ihren Zerfall fortwährend Wärme entwickeln, und zwar entwickelt 1 g Radium im Gleichgewicht mit den anderen Elementen $5,6 \cdot 10^{-2}$, während nach P e g r a m und W e b b das Thorium $6,6 \cdot 10^{-9}$ Cal. pro Sek. entwickelt. Nimmt man den Gehalt der Basaltmischungen, so wird im Durchschnitt in 1 g des Gesteins $11,8 \cdot 10^{-14}$ Cal. entwickelt, oder 3,71 in 1 Million Jahren, in 25 Millionen Jahren 92,75 Cal.; bei einem Durchschnittsgehalt von $1,2 \cdot 10^{-12}$ Cal. pro Gramm findet man für 92,4 Cal. 28 Millionen Jahre. Nun beträgt die latente Schmelzwärme nach verschiedensten Forschern ungefähr 90—100 Cal., das heißt, wenn ein Abfluß von Wärme ausgeschlossen ist, würde sich im Laufe von 25—30 Millionen Jahren soviel Wärme aufspeichern, daß das Gestein schmilzt. Was wird die Folge davon sein?

Ehe wir uns damit beschäftigen, wollen wir kurz betrachten, ob und wie die so erzeugte Wärme Abfluß finden kann oder nicht. Das ganze Gestein der Erdrinde enthält ebenfalls Radium und Thorium, und zwar nach Mittelschätzung $2,2 \cdot 10^{-12}$ g Radium und $1,6 \cdot 10^{-6}$ g Thorium in jedem Gramm des Gesteins. Diese erzeugen in der Sekunde $22 \cdot 10^{-14}$ Cal. Bei einem durchschnittlichen spezifischen Gewicht von 2,7 ergibt das $1,5 \cdot 10^{-6}$ Cal. pro Sekunde für ein Volum von $1 \text{ qcm} \times 24 \text{ km}$ Tiefe. Die an der Oberfläche austretende Wärme berechnet sich nach einem Gradienten von 1° in 32 m und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,005 zu $1,6 \cdot 10^{-6}$ Cal. pro Sekunde, mit anderen Worten, die gesamte ausgestrahlte Hitze wird durch die im Gestein enthaltene Menge radioaktiver Substanzen gedeckt, ein Kontinent von 24 km Dicke wirkt als vollkommen wärmeundurchlässige Schicht. Die Wärme wird sich also aufspeichern und endlich zum Schmelzen führen. Der Schmelzpunkt der lavaähnlichen Steine liegt bei gewöhnlichem Druck bei ungefähr 1200° . Erhöhung des Drucks verschiebt den Schmelzpunkt zugunsten des Systems mit dem kleineren Volum, in diesem Fall, da das Volum der kristallisierten Produkte im Durchschnitt 10 % kleiner ist als das der Schmelze, wird der Schmelzpunkt durch den Druck erhöht. Nach Schätzungen von T a m m a n n ist es wahrscheinlich, daß bei sehr hohen Drücken diese Volumendifferenz die Vorzeichen ändert, und damit der Schmelzpunkt ein Maximum erreicht, das nach weiteren Schätzungen ungefähr 50° über dem Schmelzpunkt bei gewöhnlichem Druck liegt. Dieser Druck wird in einer Tiefe von ungefähr 150 km erzeugt, wo also dieses Maximum des Schmelzpunkts vorhanden ist. Nach Versuchen von S o s s m a n n und D a y sowie von J o l y ist die magmatische Schmelze schon kurz über dem Schmelzpunkt außerdentlich flüssig. Infolgedessen werden gerade in dieser Schmelze Gezeiten und Präzessionseffekte eintreten, welche eine Vermischung der Magmen verschiedener Schichten mit sich bringen. Die allgemeine Ausdehnung einer so großen Masse wird eine geringe Erweiterung des Erdadius mit sich bringen, aber die Dichtigkeitsänderung in der abgeschmolzenen Schicht wird besondere Wirkungen haben. Während die vom Ozean bedeckten Schichten frei schwimmen, schwimmen die Kontinente unter Verdrängung; das Entstehen spezifisch leichterer Flüssigkeiten wird also ein etwas tieferes Einsinken des Kontinents bedeuten, das heißt, das Wasser wird große Teile der Kontinente überschwemmen. Obwohl keine genauen Zahlen gegeben werden können, genügen die hier erschlossenen Effekte vollständig, um die größten geologisch beobachteten Verschiebungen von Wasser nach Land zu erklären. Dieses Stadium mag ungefähr 25 Millionen Jahre dauern. Je länger es dauert, desto flüssiger wird das Magma, es werden sich Strömungen einstellen, die durch die Kühlungsverhältnisse noch unterstützt werden; während über den Kontinenten praktisch keine Abkühlung eintritt, ist diese unter dem Ozean sehr stark, das heißt, die überhitzenen Lavaströme werden nach dem Boden des Ozeans fließen, der wahrscheinlich aus verhältnismäßig leicht schmelzbarem Basalt zusammengesetzt ist. Die Berechnungen zeigen, daß ein vollständiger Verlust der Hitze durch

den Ozeanboden nicht möglich ist. Während nun zuerst das Abschmelzen der Kontinente ein Einsinken derselben bewirkt, wird durch den Hitzeverlust der Boden der See dicker, der Effekt muß sich also umkehren, das heißt, die alten kontinentalen Umriss werden wieder hergestellt, und die See fließt zurück. Die Aufwärtsbewegung wird besonders da stark sein, wo tiefe Komensationen vorhanden sind. Derartige Erhebungen fanden am appalachischen Gebirge sowie in der Kreidezeit statt. Geologische Erfahrungen ergeben die Wirkung hauptsächlich horizontaler Kräfte bei der Gebirgsbildung. Wie kommt diese nach Joly zustande? In der Abkühlung unter dem Ozean wird der Ozeanboden dicker, das Niveau sinkt, gleichzeitig muß natürlich die Gesamtoberfläche größer werden, entsprechend der Volumenzunahme von 10 % der geschmolzenen Schichten. Dies bedingt bei der großen Festigkeit des Basaltes einen seitlichen Druck auf den Kontinent, der gleichzeitig einem vertikal nach oben liegenden Druck ausgesetzt ist. Tritt nun an einem Ort geringeren Widerstands ein Durchbruch ein, so werden dort gleichzeitig horizontal schiebende Kräfte wie vertikal aufstulpende Kräfte auftreten. Das entspricht der Aufwölbung der großen Gebirge der Erde, deren örtliche Erscheinungen natürlich noch durch die Gezeiten und Präzessionserscheinungen in der leicht flüssigen Lava mitbestimmt werden. In solchen Zeiten, die den Höhepunkt der großen Revolution darstellen, kann auch unter Zerreißung schwacher Stellen des Meeresbodens eine kontinentale Drift einsetzen, mit all den Folgen, die W e g e n e r angegeben hat. Nach einer solchen großen Revolution tritt wieder Ruhe ein, in den nun wieder ausgeglichenen Schichten beginnt die radioaktive Wärme von neuem ihr Werk, das nach weiteren 25—50 Millionen Jahren zu einer neuen Revolution der Erde führt. So ist die Wärme, welche durch die Radioaktivität erzeugt wird, die große Energiequelle, welche die Oberflächengeschichte des Erdballs bestimmt hat. Schmelzung und Ausdehnung der isostatischen Schichten ergeben direkt vertikale Bewegungen. Sind die Gebirge gebildet, wird der Magmaspiegel etwas sinken. Änderungen unter dem ozeanischen Boden ergeben seitliche Drücke. Die radioaktive Hitze bereitet für die Wirkung von Gezeitenkräften oder Präzessionskräften den Weg, die feste Erdoberfläche wirkt als Bremse, die die Rotationsenergie aufnimmt und aufspeichert, deren Wirkungen jedoch erst lange Zeit nachher erscheinen.

[A. 1.]

Über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette II.

Verhalten wässriger Jodlösungen.

Von B. M. MARGOSCHES und WILHELM HINNER.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.)

(Eingeg. 7.2. 1924.)

An anderer Stelle haben wir über Versuche berichtet, die sich mit dem Verhalten von Jod in organischen Lösungsmitteln gegen Fette befaßten¹⁾. Es wurde eine spezifische Wirkungsweise einzelner organischer Lösungsmittel festgestellt, die in dem Erhalt verschiedener hoher Jodverbrauchswerte bei Verwendung verschiedener organischer Lösungsmittel besteht, indem unter vergleichbaren Umständen beispielsweise aus alkoholischen Jodlösungen große, aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff nur verhältnismäßig geringe Jodmengen verbraucht werden. Diese Versuchsbefunde ließen es wünschenswert erscheinen, auch wässrige Jodlösungen auf ihre Wirkung gegen Fette zu untersuchen, zu dem Endzwecke, durch eine umfassendere Studie die bisher noch nicht in befriedigendem Maße geklärte Wirkungsweise von Jod auf Fette einer Deutung zuzuführen und dadurch vielleicht auch für den Chemismus der Jodzahlbestimmung sicherere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Zur Bestimmung der Jodaddition an Fette wurden bisher wässrige Jodlösungen nicht verwendet, weil mit solchen Lösungen sich das Fett weder unmittelbar, noch bei Verwendung eines Fettlösungsmittels mischen läßt. Nun haben Versuche von Margosches und Baru²⁾ (1921) mit einer wässrigen Jodchlorlösung im Gegensatze zu den Angaben der Literatur gezeigt, daß eine solche Lösung zu Jodzahlbestimmungen brauchbar ist; anderseits legte die Verwendung wässriger Brom-

¹⁾ Vgl. B. M. Margosches und Wilhelm Hinner: Über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette I. Verhalten von Jod in organischen Lösungsmitteln. Z. d. dtsh. Öl- u. Fettind. 44, 97—100 [1924].

²⁾ B. M. Margosches und Richard Baru, Ch.-Ztg. 45, 898 [1921]; Ch. Umsch. d. Fette 28, 229 u. 245 [1921].

lösungen, z. B. nach Winkler³), W. Vaubel⁴) u. a. den Gedanken nahe, das Jodadditionsvermögen auch in solchen Systemen zu studieren, in welchen zwei Schichten miteinander nur in Berührung stehen, wie es bei Verwendung wässriger Jodlösungen und eines Fettlösungsmitteis der Fall ist.

Als wässrige Jodlösungen kommen solche in Betracht, bei denen das Jod durch Alkalijodide in Lösung gebracht wird.

Es erscheint notwendig, beim Arbeiten mit wässrigen Jodlösungen deren Eigenschaften und die Ansichten über den Lösungszustand des Jods in wässriger Lösung zu berücksichtigen. Von den zahlreichen Arbeiten der Literatur auf diesem Gebiete seien nur einige wenige in folgendem erwähnt: Le Blanc und Noyes⁵) (1892) kommen auf Grund kryoskopischer Messungen, A. Jakowkin⁶) (1891) aus rechnerischen Beobachtungen des Verteilungsverhältnisses von Jod zwischen Schwefelkohlenstoff und wässrigeren Lösungen verschiedener Jodkaliumkonzentration zur Annahme von Trijodionen in wässriger Jodkaliumlösung; ihnen schließen sich weitere Forscher mit Beweisen aus physikalischen Messungen an, während Charles L. Parsons⁷) (1908) aus seinen Beobachtungen die Nichtexistenz von Polyjodiden folgert.

Über die Löslichkeit des Jods und überhaupt der Halogene in wässrigeren Halogenwasserstoffsäuren und ihren Salzen liefern insbesondere E. Oliveri-Mandalá und A. Angencin⁸) (1920) experimentelles Material.

Als wichtiger Umstand kommt an dieser Stelle noch die Löslichkeit des Jods in Ölen in Betracht. Darüber erwähnt Lewkowitsch⁹), daß die geringe Löslichkeit des Jods in Fetten vergrößert wird durch Zugabe von etwas Jodkalium, während G. Greuel¹⁰) die Löslichkeit von Jod in Fetten schon an und für sich bedeutend findet.

A. Versuche unter Verwendung eines Fettlösungsmitteis. Zu den folgenden Versuchen wurden Jodjodkaliumlösungen verwendet, obwohl bekanntlich auch andere Jodide, wie insbesondere Natriumjodid, zur Lösung des Jods geeignet wären. Das Fett wurde bei den ersten Versuchsreihen in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit einer pipettierten Menge der Jodjodkaliumlösung überschichtet und durch Schütteln der Übergang des Jods in die Lösungsmittelschicht befördert. Die Addition spielt sich hier, wenn man von den Trennungsflächen der beiden Flüssigkeiten absieht, lediglich in der Tetrachlorkohlenstoffschicht ab; die darüber befindliche wässrige Phase beeinflußt aber nach dem Verteilungssatze die Jodkonzentration in der Fettlösung.

Schon die ersten orientierenden Versuche ergaben eine Abhängigkeit der prozentual verbrauchten Menge Jods von der Jodkaliumkonzentration der wässrigen Lösung im Einklang mit den Ergebnissen der Arbeiten Jakowkins¹¹). Zuerst wurden die Verhältnisse bei einer bestimmten gleichbleibenden Jodkaliumkonzentration untersucht, und für die ersten Versuche wurde eine Jodjodkaliumlösung verwendet, die Kaliumjodid im Verhältnis 1 J : 1 KJ enthielt. In konzentrierter Lösung genügt diese Menge Kaliumjodid vollständig zur Lösung der entsprechenden Menge Jod und man könnte auch mit einer kleineren auskommen, beim Verdünnen aber zur Herstellung der erforderlichen fünftel-normalen Lösung ist sie eben noch hinreichend, um alles Jod in Lösung zu erhalten. Würde die Kaliumjodidkonzentration unter das genannte Verhältnis (1 J : 1 KJ) sinken, so würde sich beim Verdünnen Jod ausscheiden. Jodausscheidung tritt auch bei Einhaltung dieses Verhältnisses mit der Zeit unter Umständen ein, z. B. bei Temperaturerniedrigung.

Weitere Versuche beabsichtigten, den Einfluß des Verhältnisses der Jodkaliumkonzentration zur Jodkonzentration festzustellen. Die bisher gebrauchte Lösung (Lösung A) hatte eben nur die zum Lösen des Jods nötige Jodkaliumkonzentration. Neben dieser wurden nun noch zwei jodkaliumreichere Lösungen verwendet, von welchen die eine (Lösung B) Jodkalium im Verhältnis 1 J : 2,5 KJ, die andere (Lösung C) im Verhältnis 1 J : 7 KJ enthielt. Mit diesen drei Lösungen wurden nun vergleichende Versuche vorgenommen.

³) L. W. Winkler, Pharmacopoeia Hungarica, 3. Aufl. 1900, II. 898 [1921].

⁴) W. Vaubel, Z. f. ang. Ch. 23, 2077 [1910].

⁵) Le Blanc und Noyes, Z. f. physik. Ch. 16, 401 [1898].

⁶) A. Jakowkin, Z. f. physik. Ch. 13, 539 [1891].

⁷) Ch. Parsons, Journ. of Physical. Chem. 11, 659; C. 1908, I, 1603.

⁸) E. Oliveri-Mandalá und A. Angencin, Gazz. Chim. Ital. 50 I, 273; C 1920 III, 812.

⁹) J. Lewkowitsch, Analyse d. Fette u. Wachsarten, 1905, I, S. 35.

¹⁰) G. Greuel, Arch. Pharm. (3) 23, 431.

¹¹) A. Jakowkin, a. a. O.

Versuchsreihe I.

Vergleichende Versuche der Jodeinwirkung in wässrigeren Jodlösungen mit geringem und großem Jodkaliumgehalt.

Jodlösungen: 10 ccm Lösung A enthält auf 1 J : 1 KJ (Jodgehalt entsprechend 19,85 ccm $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃),

10 ccm Lösung B enthält auf 1 J : 2,5 KJ (19,44 ccm $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃),

10 ccm Lösung C enthält auf 1 J : 7,0 KJ (18,60 ccm $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃).

Fettlösungsmittei: 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

Einwirkungsdauer: 24 Stunden.

Nr.	Versuchsmaterial	Einwage g	Jodlösung je 10 ccm	Jodverbrauch entspr. ccm $\frac{1}{10}$ n. Na ₂ S ₂ O ₃	Jodüberschuß %	J.-Z.
						J.-Z.
1	Olivenöl	0,1519	A	5,50	72	45,9
2	Hübl-J-Z: 84,7	0,1520	B	2,96	85	24,7
3		0,1228	C	0,24	99	2,5
4	Sesamöl	0,1373	A	5,40	73	49,9
5	Hübl-J-Z: 107,1	0,1200	B	2,46	88	26,1
6		0,1468	C	0,35	98	3,0
7	Nigeröl	0,0985	A	4,56	77	58,7
8	Hübl-J-Z: 130,3	0,0962	B	2,12	89	28,0
9		0,1000	C	0,26	99	3,3
10	Ölsäure	0,1431	A	5,64	72	50,1
11	Hübl-J-Z: 90,3	0,1570	B	3,26	89	26,3

Es wirken, wie sich aus der tabellarischen Zusammenstellung der Versuchsreihe I ergibt, die drei angewendeten Lösungen vermöge ihres differierenden Jodkaliumgehaltes ganz verschieden stark, und zwar sinkt mit steigendem Jodkaliumgehalt der Jodverbrauch. Gleichzeitig verschiebt sich das Verteilungsverhältnis des Jods zwischen der wässrigen und der Tetrachlorkohlenstofflösung zugunsten der wässrigen Lösung, so daß also der geringere Jodverbrauch sich mit den kleineren Jodgehalten der Fett-Tetrachlorkohlenstofflösung bei Verwendung jodkaliumreicher Jodlösungen erklären läßt.

Auch mit zehntel-normalen Jodjodkaliumlösungen wechselnder Jodkaliumkonzentration vorgenommene Versuche (Versuchsreihe II) ergaben dasselbe Verhalten, indem mit steigendem Gehalt an Jodkalium der Jodverbrauch sinkt. Bei diesen Versuchen war die Feststellung interessant, daß die für Titrationen im allgemeinen vorgeschriebene Lösung, die Jodkalium im Verhältnis 1 J : 1,5 KJ enthält, bereits merklich niedrigere Jodadditionsraten ergibt, als eine mit dem Grenzgehalt, und zwar dem Verhältnis 1 J : 1 KJ.

Versuchsreihe II.

Versuche mit zehntel-normalen wässrigeren Jodlösungen verschiedener Jodkaliumgehaltes unter Mitverwendung eines Fettlösungsmitteis.

Jodlösung A₁: 20 ccm, entsprechend 19,78 ccm $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃, enthält Jodkalium im Verhältnis 1 J : 1 KJ.

Jodlösung A₂: 20 ccm, entsprechend 19,85 ccm $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃, wie sie für Titrationen im allgemeinen vorgeschrieben ist, enthält Jodkalium im Verhältnis 1 J : 1,5 KJ.

Fettlösungsmittei: 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

Nr.	Versuchsmaterial	Einwage g	Versuchsdauer Stunden	Jodverbrauch entspr. ccm $\frac{1}{10}$ n. Na ₂ S ₂ O ₃	Jodüberschuß %	J.-Z.
						Jodlösung A ₁
1	Olivenöl	0,1480	6	5,23	74	44,8
2	Hübl-J-Z: 84,7	0,1497	24	5,67	71	43,1
3	Nigeröl	0,1078	6	4,63	77	54,5
4	Hübl-J-Z: 130,3	0,1049	24	4,93	75	59,7
						Jodlösung A ₂
5	Olivenöl	0,1568	6	4,31	79	34,9
6	Hübl-J-Z: 84,7	0,1533	24	4,90	76	40,6
7	Nigeröl	0,1116	6	3,92	82	44,6
8	Hübl-J-Z: 130,3	0,1056	24	4,27	78	51,4

Den bisherigen Versuchen ist zu entnehmen, daß die Höhe der Jodverbrauchswerte aus wässrigeren Jodjodkaliumlösungen durch Fette bei Anwesenheit eines Fettlösungsmitteis nur in geringem Maße mit der Konzentration der Lösung an Jod variiert, in der Hauptsache nach mehreren Stunden endet, aber durch den Jodüberschuß beeinflußt wird und wesentlich abhängig ist von dem Verhältnis, welches zwischen Jod und Jodkalium in der Lösung herrscht. In keinem Falle konnte eine meßbare Säurebildung nachgewiesen werden.

Da die Jodaddition, solange ein Fettlösungsmittei vorhanden

ist, immer von der Jodkonzentration der Fettlösung abhängt, wurde weiterhin in der Versuchsreihe III die Abhängigkeit der Jodkonzentration im Tetrachlorkohlenstoff (ohne Öl) von dem Verhältnis Jod zu Jodkalium einer darüber befindlichen wässerigen Lösung für die hier zu berücksichtigenden Konzentrationsintervalle festgestellt, wobei Jakowkins Untersuchungen, die allerdings zu einem andern Zweck angestellt wurden, zur Grundlage dienten.

Zur Versuchsausführung wurden 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff in einen Schütteltrichter gebracht, und aus zwei Büretten von zwei Jodlösungen verschiedenen Kaliumjodidgehaltes (A und D) wechselnde Mengen bei Einhaltung immer des gleichen Gesamtvolums zufüßen gelassen. Nachdem durch Schütteln das Gleichgewicht hergestellt worden war, wurden die beiden Schichten getrennt und ihr Jodgehalt durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt.

Versuchsreihe III.

Verteilung von Jod zwischen wässriger Kaliumjodidlösung und Tetrachlorkohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff: je 5 ccm bei jedem Versuch.

Jodlösungen: A enthält Jodkalium im Verhältnis 1 J : 1 KJ,
D " " " " 1 J : 18 KJ.

Versuchs- Nr.	Jodlösungen			Jodgehalt		
	A ccm	D ccm	entsprechend $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	in KJ-Lösung entspr. ccm	in CCl_4 -Lösung entspr. ccm	in $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1	10	0	19,88	15,13	4,75	
2	8,75	1,25	19,86	18,66	1,20	
3	7,50	2,50	19,85	19,14	0,71	
4	6,25	3,75	19,83	19,35	0,48	
5	5,00	5,00	19,81	19,47	0,34	
6	2,50	7,50	19,79	19,58	0,21	
7	0	10,00	19,78	19,64	0,14	

Aus der Jodverteilung zwischen der Jodkaliumlösung und dem Tetrachlorkohlenstoff ist zu ersehen, daß bei den maximal verwendeten Kaliumjodatkonzentrationen fast sämtliches Jod sich in der wässrigen Lösung befindet.

Die Art und Weise, wie eine Änderung der Jodkaliumkonzentration das Verhalten der Jodlösungen gegen Fette beeinflußt, sollen die folgenden Versuche noch näher kennzeichnen. Es wurden wieder aus zwei Büretten zwei Jodlösungen, eine jodkaliumarme mit Jodkalium im Verhältnis 1 J : 1 KJ (Lösung A) und eine jodkaliumreiche mit Jodkalium im Verhältnis 1 J : 4 KJ (Lösung E), zur Fett-Tetrachlorkohlenstofflösung hinzufüßen gelassen. Durch Variieren der Mengenverhältnisse beider Lösungen ließ sich jedes gewünschte Verhältnis von Jod zu Jodkalium herstellen, wobei das Gesamtvolum beider Lösungen, und daher auch die angewendete Jodmenge in allen Versuchen dieselbe war. Das Hinzukommen der Lösung größerer Jodkaliumkonzentration läßt nach den Ergebnissen der Versuchsreihe IV einen kontinuierlichen Abfall der Jodverbrauchswerte eintreten.

Versuchsreihe IV.

Versuche über den Einfluß der Jodkaliumkonzentration in wässrigen Jodlösungen auf ihr Verhalten gegen Fette.

Jodlösungen: Lösung A, fünftel-norm., enthält Jodkalium im Verhältnis 1 J : 1 KJ,

Lösung E, fünftel-norm., enthält Jodkalium im Verhältnis 1 J : 4 KJ.

Fettlösungsmittel: 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

Versuchsdauer: 24 Stunden.

Versuchs- Nr.	Einwage g	Jodlösungen		Jodverbrauch entsprechend $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Jodüber- schuß %	J.-Z.
		A ccm	E ccm			
Olivenoöl (Hübl-J-Z: 84,7):						
1	0,1482	10,00	—	5,24	74	44,9
2	0,1534	7,50	2,50	4,23	79	34,9
3	0,1565	5,00	5,00	2,91	86	23,6
4	0,1404	2,50	7,50	1,56	92	14,1
5	0,1400	—	10,00	1,05	95	9,6
Nigeröl (Hübl-J-Z: 130,3):						
6	0,1146	10,00	—	4,86	75	53,9
7	0,1106	8,00	2,00	3,99	80	45,8
8	0,1037	6,00	4,00	2,54	87	31,2
9	0,1095	4,00	6,00	1,58	92	18,3
10	0,1006	2,00	8,00	1,20	94	15,2
11	0,1040	—	10,00	0,83	96	10,2

B) Versuche ohne Fettlösungsmittel. Da bei den bisherigen Versuchen der Tetrachlorkohlenstoff vermöge der Eigenschaften seiner Jodlösung die Ergebnisse immer stark beeinflußte, wurde geprüft, wie sich eine wässrige Jodjodkaliumlösung bei Nichtanwendung eines Fettlösungsmittels gegen Fette verhält. Das Fett bleibt ungelöst, nimmt aber aus der umgebenden Flüssigkeit gemäß dem Verteilungssatz allmählich Jod auf. Die Menge des gelösten Jods ist bei den einzelnen Fetten verschieden. So z. B. geht Jod in Ölsäure nur sehr langsam über, Nigeröl bildet bald eine fast schwarze, zähe Masse. Da festes Jod nur langsam von den Ölen aufgenommen wird, kommt dem Jodkalium, wie auch Lewkowitsch¹²⁾ annimmt, eine Förderung des Jodüberganges in das Fett zu, welche wohl auch mit dem Zustand homogener Verteilung des Jods in Jodkaliumlösung zusammenhängt.

Die entsprechenden Versuche gleichen in ihrer Ausführung den früheren, nur muß gegen Ende nach dem Verdünnen und vor der Titration ebenfalls etwas Fettlösungsmittel zugesetzt werden, weil das im Fett gelöste Jod sonst nicht in die wässrige Schicht übergeht. Ein nachher zugesetztes Fettlösungsmittel kann die Resultate des Jodverbrauches nicht beeinflussen, da dieselben, wie aus dem folgenden ersichtlich ist, bei Versuchen ohne Fettlösungsmittel viel höher liegen, und das letztere daher eine Erhöhung der Jodverbrauchswerte nicht verursachen und dieselben naturgemäß auch nicht erniedrigen kann.

Für die Versuche der Reihe V wurden

1. wieder eine Lösung mit geringem Jodkaliumgehalt von der Zusammensetzung der früher verwendeten Lösung A (Versuchsfolge A) und

2. eine Lösung F mit der doppelten Menge Jodkalium (Versuchsfolge F) verwendet.

Zur Beförderung der Jodeinwirkung wurde bei den so bezeichneten Versuchen tagsüber zweistündlich geschüttelt.

Versuchsreihe V.

Versuche ohne Fettlösungsmittel mit fünftel-normalen Jodkaliumlösungen verschiedenen Jodkaliumgehaltes.

Jodlösungen: Lösung A, 10 ccm entsprechend 19,85 ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ enthaltend Jodkalium im Verhältnis 1 J : 1 KJ,

Lösung F, 10 ccm entsprechend 19,85 ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ enthaltend Jodkalium im Verhältnis 1 J : 2 KJ.

Versuchsdauer: 24 Stunden.

Nr.	Versuchsmaterial	Einwage g	ob während des Versuchs geschüttelt wurde	Jodverbrauch entsprechend $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Jodüber- schuß %	J.-Z.
				Versuche mit Lösung A		
1	Olivenoöl	0,1555	nein	9,42	50	76,8
2	Hübl-J-Z: 85,3	0,1393	ja	8,85	55	80,6
3	Sesamöl	0,1350	nein	8,90	55	83,1
4	Hübl-J-Z: 107,1	0,1156	ja	8,01	60	88,0
5	Nigeröl	0,1122	nein	9,99	50	112,9
6	Hübl-J-Z: 129,6	0,1067	nein	8,92	55	106,1
7	Hübl-J-Z: 129,6	0,0959	ja	9,40	53	124,1
8	Ölsäure	0,1400	nein	7,98	60	72,4
9	Hübl-J-Z: 90,5	0,1296	ja	8,31	58	81,4
Versuche mit Lösung F						
10	Olivenoöl	0,1897	nein	7,94	60	53,1
11	Hübl-J-Z: 85,3	0,1535	ja	6,75	71	55,8
12	Nigeröl	0,1025	nein	5,82	75	72,1
13	Hübl-J-Z: 129,6	0,1103	ja	7,07	64	81,4

Die Versuche, die also die Wirkung von Jodjodkaliumlösungen direkt auf das fette Öl ohne Fettlösungsmittel behandeln, geben bedeutend höhere Werte der Jodabsorption, als die Versuche mit einem Fettlösungsmittel. Dabei zeigt sich in demselben Maße wie früher der Einfluß, den das Verhältnis: Jod zu Jodkalium ausübt, indem aus der jodkaliumreicherem Lösung bedeutend weniger Jod verbraucht wird.

Bei längerer Einwirkungsdauer und geringem Jodkaliumgehalt erhält man mit den zuletzt verwendeten Lösungen Zahlen des Jodverbrauches, die von uns schon mit alkoholischen Jodlösungen erreicht wurden und den Hüblischen Jodzahlen nahekommen. Allerdings ist hier zu berücksichtigen, daß der Kontakt zwischen den Ölen und der Jodlösung durch Bildung größerer Fettklumpchen etwas mangelhaft ist, und daher in den Parallelbestimmungen Differenzen vorkommen können.

¹²⁾ J. Lewkowitsch, a. a. O.

Besonders bemerkenswert ist weiter bei diesen Versuchen ohne Fettlösungsmittel, daß hier im Gegensatz zu der früheren Feststellung (siehe oben) immer in ziemlichem Umfange während des Versuches sich Säure bildet, welcher Umstand einer eingehenden Besprechung vorbehalten wird^{13).}

Zusammenfassung. In der vorliegenden Studie wurden Untersuchungen über das Verhalten von Jod in wässrigen Lösungen gegen Fette beschrieben. Diesen ist als hauptsächlichstes Ergebnis zu entnehmen, daß wässrige Jodlösungen, z. B. Jodjodkaliumlösungen, auf Fette in Abwesenheit eines Fettlösungsmittels bei geringer Jodkonzentration der Lösung in gleicher Weise einwirken, wie es von uns an anderer Stelle für alkoholische Lösungen festgestellt worden ist, also unter einem den Hübschen Jodzahlen nahezu entsprechenden Jodverbrauche; dagegen wird bei Vergrößerung der Jodkonzentration der Jodverbrauch bedeutend kleiner.

Bei Vorhandensein eines Fettlösungsmittels, z. B. Tetrachlorkohlenstoff kommen vor allem die von uns gekennzeichneten Eigenschaften des organischen Lösungsmittels in Betracht, indem dann Jod nur zu einem Teil des quantitativen Wertes verbraucht wird. Das Verhältnis: Jod zu Kaliumjodid beeinflußt bei Anwesenheit eines Fettlösungsmittels die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette in noch größerem Maße als bei Versuchen ohne Lösungsmittel.

Säurebildung findet nur bei Versuchen ohne Fettlösungsmittel, und zwar in diesem Falle in bedeutendem Umfange statt. [A. 24.]

Die Bestimmung organischer Dämpfe in Gasgemischen mittels aktiver Kohle, insbesondere die Benzolbestimmung in Leucht- oder Kokereigas.

Von E. BERL und E. WACHENDORFF.

(Mitteilung aus dem Chemisch-technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Eingeg. 7.2. 1924.)

In einer Veröffentlichung¹⁾ geben Franz Fischer und Zerbe ein Versuchsprotokoll über eine Kontrollierung der von Berl, Andress und Müller²⁾ angegebenen Methode zur Bestimmung von Benzolen in Leucht- oder Kokereigas, aus welchem folgen würde, daß diese Methode vollkommen unzuverlässig sei. Diese Folgerung wird von den genannten Autoren auch gezogen und eine Abänderung betreffend die Benutzung einer höheren Temperatur beim Austreiben vorgeschlagen. Wären die Ergebnisse von Fischer und Zerbe richtig, dann würde die unterdes wohl allgemein eingeführte Benzolbestimmungsmethode mit aktiver Kohle gegenüber den alten Methoden erheblichen Nachteil besitzen. Die Wichtigkeit des Gegenstandes veranlaßte uns zu einer Nachprüfung der früher veröffentlichten Ergebnisse, die zeigt, daß die Resultate der Fischer-Zerbe-schen Arbeit in einer nicht einwandfreien Arbeitsweise gelegen sein müssen (vgl. hierzu besonders Tafel 3 der Fischer-Zerbe-schen Abhandlung), da die Kohlemethode bei richtiger Anwendung tadellose Ergebnisse zeitigt.

Bei dieser Nachprüfung wurde die zu demselben Zweck seinerzeit benutzte Apparatur wieder verwendet und wie folgt verfahren: In das gefüllte und gewogene Rohr wurden mittels einer Pipette in den einen Schenkel einige Kubikzentimeter Benzol auf die aktive Kohle laufen gelassen. Sodann wurde Luft durch das Rohr gesaugt, so daß die frische Luft auf die am meisten mit Benzol gesättigte Kohle traf, wodurch das Benzol in die Kohle verteilt wurde. Nach erfolgtem Temperaturausgleich wurde das Rohr zurückgewogen, und somit die darin enthaltene Menge Benzol in Gramm bestimmt; die daraus zu erwartenden Kubikzentimeter Benzol ergeben sich ohne weiteres aus dem vorher bestimmten spezifischen Gewicht des Benzols. Darauf wurde dieses abgetrieben, und zwar mit Sattdampf bei einer Außenerhitzung des Rohres auf 130° in der Anordnung wie Figur 1 zeigt.

Die einzelnen Handreichungen sind folgende (soweit ein Experimentator sie ausführen muß):

¹³⁾ Vgl. R. M. Margosches und Wilhelm Hinner: Über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette III, Das Auftreten von Säure bei der Jodeinwirkung auf Fette und die Deutung ihrer Entstehungsweise. Ch. Umsch. d. Fette 31, 41–46 [1924]. Der IV. Teil dieser Studie über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette: Verhalten von Jod-Jodsäurelösungen erscheint Z. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1924.

¹⁾ Brennst.-Chem. 4, 355 [1923].

²⁾ Z. f. ang. Ch. 34, 125 [1921].

1. das Kohlerohr bei geschlossenen Hähnen in das auf 130° erhitzte Öl- oder Salzbad tauchen,
2. das dem Kühler zugekehrte Ansatzstück des Kohlerohres mit dem Kühler verbinden unter gleichzeitigem Öffnen des an diesem Schenkel befindlichen Hahns,
3. Anschließen des anderen Schenkels an den Dampftopf und Öffnen des auf dieser Seite befindlichen Hahns.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei dieser Arbeitsweise das Abtreiben nach einer Stunde praktisch beendet ist. Nach erfolgtem Abtreiben wurden unter Belassung des Kohlerohres im Heizbade die Schlauchverbindungen gelöst, einer der Hähne geschlossen und durch den anderen mittels einer Wasserstrahlpumpe Vakuum angelegt. Der Trocknungsprozeß ist nach einer halben Stunde beendet. Nach dem Erkaltenlassen bei geschlossenen Hähnen wurden dieselben Operationen von neuem vorgenommen. Es wurden dabei in einer

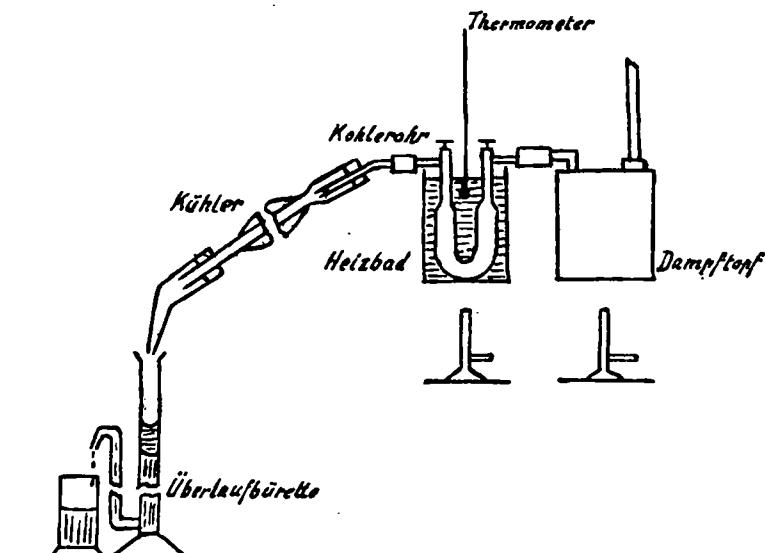


Fig. 1.

Versuchsreihe mit aktiver Kohle die in folgender Tabelle zusammengestellten Ergebnisse erzielt.

Wiedergewinnung von Benzol aus aktiver Kohle mit Wasserdampf bei 130°.

Ver- such Nr.	Benzoleintrag g	abge- triebenes Benzol ccm	Benzol- verlust ccm	Ausbeute		Bemerkungen
				aus Reaktion % /	aus Reaktion % /	
erstmalige Beladung d. Kohle						
0	4,704	5,30	2,6	2,7	49,0	
1	8,034	9,05	8,6	0,45	95,3	100,0 22 g Sorboidkohle
2	6,640	7,50	7,1	0,4	94,8	100,7 im U-Rohr.
3	4,489	5,07	4,7	0,37	92,8	101,6 Spez. Gewicht des
4	3,902	4,42	3,9	0,42	88,2	Benzols = 0,887.
5	6,197	6,99	6,5	0,49	93,7	Dauer der Destilla-
6	2,020	2,28	1,8	0,48	79,0	tion jeweils 1 Stunde.
7	1,668	1,87	1,4	0,47	74,8	Dauer der Trocknung
8	7,048	7,95	7,5	0,45	94,4	jeweils $\frac{1}{2}$ Stunde.
9	3,900	4,41	3,9	0,51	88,4	98,6
Mittel:				Mittel:	99,6	

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich zwischen eingetragenen und ausgebrachtem Benzol eine mittlere Differenz von 0,45 ccm, wobei der Wert von Versuch Nr. 0 außer Betracht gelassen werden muß, da, wie bereits in einer Veröffentlichung³⁾ gesagt ist, die Kohle bei ihrer erstmaligen Beladung einen wesentlichen Anteil zurückbehält, den sie bei der üblichen Behandlungsweise nicht wieder abgibt.

Aus der obigen Versuchsreihe geht weiter hervor, daß bei gleichbleibender Arbeitsweise der Verlust, in Kubikzentimetern ausgedrückt, ein fast gleichbleibender ist. Man muß demnach zu der durch

³⁾ Z. f. ang. Ch. 35, 332 [1922].