

lauge, so tritt sogleich Zersetzung unter Abscheidung von braunem Eisenhydroxyd ein, bei Zugabe von Natronlauge hingegen tritt die Zersetzung beträchtlich langsamer ein und bedarf einiger Zeit zur Vollendung. Die beschriebene Erscheinung zeigt, daß bei dieser Zersetzungreaktion nicht allein die Konzentration der Hydroxylionen maßgebend ist, sondern daß auch die Art der Kationen berücksichtigt werden muß. Die Anwendung von Natronlauge zur Zersetzung empfiehlt sich besonders auch deshalb nicht, weil dabei der Eisenhydroxydniederschlag oft in sehr feinverteilter Form ausfällt und kaum filtrierbar ist.

Zur Zerlegung des Berlinerblaus verfährt man in folgender Weise: Etwa 0,5 g feingepulvertes Berlinerblau werden mit 10 ccm 10%iger Kalilauge übergossen und einige Zeit geschüttelt. Dann wird vom Eisenhydroxyd abfiltriert — am besten hat sich das Absaugen auf einem Glasfilter von Schott & Gen. bewährt — und gut ausgewaschen. Im Filtrat ist das Ferrocyanür titrimetrisch zu ermitteln. Das alte Verfahren der direkten Oxydation mit Permanganat gibt infolge des zu unscharfen Umschlags keine brauchbaren Resultate. Auch das Verfahren von E. Rupp und A. Schiedt<sup>1)</sup>, den Ferrocyanwasserstoff mit Jodlösung in bicarbonathaltiger Lösung zu oxydieren und den Überschuß des Jodes mit Thiosulfat zurückzutitrieren, gab keine einwandfreien Werte. Dagegen befriedigte völlig das Verfahren von W. Mecklenburg<sup>2)</sup>: Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung, Zugabe von Jodkalium und Rücktitration des Jodes mit Thiosulfat. Man verfährt in folgender Weise: Die Ferrocyanalkalilösung wird auf etwa 400 ccm verdünnt, 15 ccm konzentrierter Salzsäure und 45 ccm einer Lösung von 250 g reinem Natriumacetat in 500 ccm Wasser zugesetzt und mit Permanganat unter Umrühren versetzt, bis die Flüssigkeit stark rot gefärbt ist, und eine entstandene Trübung sich wieder geklärt hat. Dann fügt man 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung zu und läßt 3 Minuten lang stehen. Alsdann titriert man unter Zusatz von Stärke mit Thiosulfat zurück. Die Permanganatlösung wird gegen Natriumoxalat und nach ihr die Thiosulfatlösung jodometrisch eingestellt. Die Methode ergab bei der Nachprüfung gegen reines Ferrocyanalkalium tadellose Resultate. Gearbeitet wurde mit Zwanzigstelnormallösungen.

Das bei der Zersetzung des Berlinerblaus abgeschiedene Eisenoxyhydrat wurde vom Filter mit heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung im sogenannten Reduktor durch Hindurchfließenlassen durch eine Schicht amalgamiertes Zink reduziert, und das Eisenoxyd mit Permanganat titriert.

Das Gesamteisen und das Kalium wurden in ein und derselben Probe bestimmt. Die Zerstörung des Cyanokomplexes durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Schmelzen mit Ammonsulfat unter Zusatz von Ammonpersulfat oder Ammonnitrat erwies sich nicht als vorteilhaft, besser war vorsichtiges Glühen des Cyanids an der Luft, doch tut man gut, den Glührückstand mit Salpetersäure zu durchfeuchten und nochmals zu glühen, um die sehr widerstandsfähigen komplexen Cyanide möglichst vollständig zu zerstören. Doch bleibt auch dann gewöhnlich eine kleine Menge Eisen im Betrage von etwa 1 mg komplex gebunden, so daß es mit Ammoniak nicht gefällt wird, sondern erst beim Glühen des Kaliumsulfats sich abscheidet und dann durch Filtration getrennt werden kann. Zur Weiterverarbeitung wird nun einfach das verglühete Cyanid in starker Salzsäure gelöst, das Eisenhydroxyd mit Ammoniak gefällt, und im Filtrat hiervon nach dem Verjagen der Ammonsalze das Kalium als Sulfat bestimmt. Das geglühte Eisenoxyd muß nochmals mit Wasser ausgewaschen werden, um die letzten Spuren von Kali zu entfernen, das Filtrat hiervon wird dann zur Kaliumbestimmung hinzugefügt.

Was nun die Wasserbestimmung anbetrifft, so ist es gebräuchlich, den Wasserverlust beim Erwärmen bis 110° zu ermitteln. Auch hierbei zeigten sich Unstimmigkeiten. Bei längerem Trocknen nimmt nämlich das Gewicht der Probe wieder etwas zu, wahrscheinlich durch Oxydation. Größere Wasserabgabe und Konstanz der Werte erhält man beim Trocknen im Vakuum bei etwa 90°. Vollständig läßt sich das Wasser nur austreiben bei Erhitzen der Substanz im Rohr mit trockenem Kaliumbichromat zur lebhaften Glut und Auffangen des ausgetriebenen Wassers im Chlorcalciumrohr.

Zur Beurteilung ihrer Farbstärke wurden die einzelnen Proben von Berlinerblau, mit je 20 Teilen Bariumsulfat und etwas Wasser zu einer feinen Paste verrieben, auf weiße Zellstoffpappe aufgestrichen, und die Intensität der Färbung der einzelnen Proben miteinander verglichen. Hierbei zeigte sich, daß möglichst reines, fast kaliumfreies Berlinerblau eine bedeutend geringere Farbstärke besitzt, als gute Berlinerblausorten der Technik. Die Farbstärke und Nuance des Berlinerblaus steht also keineswegs in direkter Beziehung mit

dem Gehalt an Ferrocyanür, sondern ist in hohem Maße abhängig von dem Kaliumgehalt und der Darstellungsweise.

Ein Berlinerblau, das die Bezeichnung „Pariserblau“ trug, gab, auf die beschriebene Weise analysiert, Resultate, aus denen sich folgende Mittelwerte berechneten: Gesamteisen 34,56 %, Kalium 9,79 %, Wasser 10,13 % beim Glühen mit Kaliumbichromat, von denen im Vakuum bei 90° bereits 5,92 % entwichen. Die Summe ergänzt sich durch 45,52 % CN zu 100 %.

Als Atomquotient berechnet sich für das Gesamteisen: 0,619 und für das Kalium: 0,250. Da nun je 3 Kalium 1 Ferrocyanür ersetzen würden, so entspricht der Atomquotient für Kalium einem von 0,083 für Eisen, wonach sich für die Summe des Gesamteisens und des Kaliums der Atomquotient 7,02 ergibt. Für ein Ferrocyanür, das die Formel  $Fe_7(CN)_{18}$  besitzt, würde sich dann der Atomquotient für Fe + K zu 1,00 ergeben.

Gegenüber dieser Kationenmenge ist der Gehalt an Ferrocyanion etwas zu gering. Die Titration des Ferrocyanins ergab 15,37 %. Da dieser Wert 3 Fe entspricht, berechnet sich der Atomquotient zu 0,939. Aus dem Wert 45,52 % für CN ergibt sich, da auf 3 Fe 18 CN kommen, der Quotient 0,973.

Vom Wasser endlich sind 10,13—5,92 = 4,21 % intramolekular gebunden, da sie erst bei Glühhitze entweichen. Der Molekularquotient beträgt 0,234. Das Molekül enthält also 2 Mol intramolekular gebundenes Wasser, was mit der Angabe in Oppenheimers Lehrbuch der Chemie II, 312 übereinstimmt.

Aus diesen Analysen ergibt sich, daß das Berlinerblau ein Ferrocyanür ist, in dem ein Teil des Ferrocyanins durch Kalium vertreten wird, und das zwei Moleküle Wasser intramolekular gebunden enthält. Außerdem befinden sich in ihm noch geringe Mengen von Ferrihydroxyd, wahrscheinlich in fester Lösung, die sich bei der Oxydation der Ferrosalzlösungen bei der technischen Darstellung gebildet haben und wohl auch von Einfluß auf die Nuancierung des Farbstoffes sind.

Vorstehende Arbeit wurde unter gütiger Unterstützung von Prof. B. Rassow in dessen Technologischer Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig ausgeführt. [A. 80.]

## Über eine Schnellmethode zur Bestimmung der Jodzahl fetter Öle mit Jod und Alkohol.

Von B. M. MARGOSCHES, W. HINNER und L. FRIEDMANN.

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

(Eingeg. 28.4. 1924.)

Zur Bestimmung der Jodzahl der Fette stehen bekanntlich die von Hübl (1884) angegebene Methode und eine ansehnliche Zahl weiterer, auf Hübls Arbeitsweise fußender Modifikationen zur Verfügung, von welchen hier nur auf die von Waller, Wijs und Hanus ausgearbeiteten hingewiesen werden soll. Auch rein bromometrische Methoden können für den genannten Zweck Verwendung finden, so die von L. W. Winkler, Vaubel oder von Rosenmund und Kuhnen angegebenen.

Wenn im folgenden von einer weiteren Möglichkeit, die Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren und fetten Öle zu bestimmen, die Rede sein soll, so liegt der Anlaß dazu zunächst in der einfachen und raschen Durchführbarkeit der zu beschreibenden Methode. Außer diesem technisch-analytischen Moment kommt auch infolge der merkwürdigen Art der Umsetzungen, welche der Methode zugrunde liegen, und weil hierbei der Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen über die Wirkungsweise des Jods besonders deutlich hervortritt, der Beschreibung der Methode allgemein chemisches Interesse zu.

In früheren Arbeiten zeigten wir, daß die Behandlung der Fette und Öle mit alkoholischen<sup>1)</sup> oder wässrigen<sup>2)</sup> Jodlösungen unter gewissen Versuchsumständen zu Werten des Jodverbrauchs führt, die den Hüblschen Jodzahlen nahezu entsprechen. In einer weiteren Mitteilung<sup>3)</sup> wurde auf Grund der Versuchsergebnisse und einer anschließenden Erörterung der Beweis erbracht, daß aus wässrigen und alkoholischen Jodlösungen an Fette und Öle nicht Jod, sondern unterjodige Säure (Jodhydroxyd) angelagert werde. Eine wertvolle Stütze und Erweiterung erfuhren unsere Ausführungen durch eine Mitteilung von A. d. Grün<sup>4)</sup> über

<sup>1)</sup> Z. f. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44, 97 [1924].

<sup>2)</sup> Z. f. ang. Ch. 37, 202 [1924].

<sup>3)</sup> Ch. Umsch. d. Fette 31, 41 [1924].

<sup>4)</sup> A. d. Grün, Z. f. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44, 171 [1924].

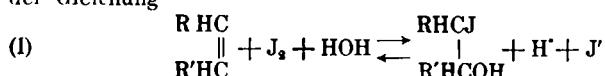
die Anlagerung von unterchloriger Säure an die ungesättigten Säuren der Fette bei der Behandlung mit Chlorwasser.

Aus der Feststellung<sup>6)</sup>, daß Jod in alkoholischer und wässriger Lösung, anders wie in den Chlorkohlenwasserstoffen (z. B.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ), unter Umständen erschöpfend die ungesättigten Bindungen der Fette absättige, entstand die Frage, ob nicht eine Bestimmung der Jodzahl eines Fettes auch mit Jod allein unter Verwendung von Alkohol oder Wasser als Lösungsmittel zu erreichen wäre? Die Frage in dieser Form ist aus folgenden Gründen zu verneinen. In (96%iger) alkoholischer Jodlösung geht die Reaktion der Anlagerung von unterjodiger Säure infolge der geringen Menge hydrolysierenden Wassers zu langsam vor sich, um analytisch verwertbar zu sein, in Wasser wieder, wo die Hydrolyse des Jods genügend schnell verlaufen kann, ist der Kontakt mit dem ungelösten Fett zu mangelhaft, um einen raschen Reaktionsverlauf zu ermöglichen.

In der vereinigten Einwirkung von Alkohol und Wasser zeigte sich auf Grund weiterer Untersuchungen<sup>6)</sup> eine Möglichkeit, die Reaktion zwischen Jod und fetten Ölen (oder deren Fettsäuren) zu beschleunigen. Diesen Umstand analytischen Zwecken dienstbar zu machen, haben die im folgenden beschriebenen Versuche zum Ziel.

Die Bedingung, das zu untersuchende fette Öl in homogener Lösung mit alkoholischer Jodlösung in Reaktion zu bringen, läßt sich dadurch erfüllen, daß man zwecks Lösung desselben 10 ccm absoluten Alkohols unter kurzem Schütteln zugibt oder in 15 ccm 96%igen Alkohols kurze Zeit am Wasserbade bei etwa 50° erwärmt. Die Verwendung eines chlorierten Kohlenwasserstoffs oder überhaupt eines mit Wasser nicht mischbaren Fettlösungsmittels führt, wie auch aus dem folgenden noch hervorgeht, nicht zum Ziel, ein Umstand, welcher die Vermeidung eines besonderen Fettlösungsmittels zu einer nicht nur notwendigen, sondern der Kosten wegen auch sehr erwünschten Bedingung macht.

Während also Alkohol dazu dient, das Fett in innige Berührung mit dem Jod zu bringen, kann nun durch einen anschließenden Wasserzusatz die Reaktion des Jods mit den Lückenbindungen der Fette nach der Gleichung



außerordentlich beschleunigt werden. Allerdings ist eine weitere Bedingung für die Durchführbarkeit des Beschriebenen, daß durch Zusatz von Wasser nicht etwa das Öl sofort wieder ausgeschieden wird — wie es bei Anwesenheit von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Fettlösungsmittel der Fall sein würde —, sondern gelöst oder doch in feiner Emulsion verteilt bleibt. Dies läßt sich bei den flüssigen Fetten (fetten Ölen) tatsächlich erreichen, während bei gewöhnlicher Temperatur feste Fette zu geringe Löslichkeit in Alkohol zeigen, um sich in dieser Weise bestimmen zu lassen.

Bemerkenswert und in Übereinstimmung mit der Deutung des Reaktionsverlaufs nach Gleichung I ist, daß der Zusatz von wässriger Kaliumjodidlösung nicht dieselbe Wirkung wie ein Wasserzusatz hat, indem dann die vorhandenen Jodionen ein Fortschreiten der Reaktion verhindern<sup>7)</sup>. Soll die Addition von unterjodiger Säure also vollständig verlaufen, so ist ein sofortiger Zusatz von Kaliumjodid zur alkoholischen Jodlösung zu vermeiden. Ist durch Wasserzusatz einmal die Reaktion beendet worden, dann kann erklärlicherweise ein Kaliumjodidzusatz keinen Einfluß mehr ausüben.

Nach den im vorigen wiedergegebenen Grundlagen der Bestimmung besteht diese selbst darin, daß die Fettsäure oder das fette Öl in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Jodlösung versetzt wird; durch Verdünnung mit Wasser tritt die für die Bestimmung notwendige Reaktion der Hauptsache nach ein. Der Jodüberschüß wird hierauf mit Thiosulfat titriert und vom Judgehalt des Leerversuches abgezogen. In üblicher Weise berechnet sich aus der Differenz die Jodzahl des Versuchsmaterials. Der Umstand, daß bei der Anlagerung von unterjodiger Säure aus Jodlösungen stets nahezu 50 % des Jodverbrauches an Jodwasserstoffsaure entstehen (siehe Gleichung I), bietet in der Form der jodometrischen Säurebestimmung ein Mittel dar, die gefundenen Jodzahlwerte zu kontrollieren. Bei den mit Ölsäure, wie auch den Ölen ausgeführten Jodzahlbestimmungen schwankte auch tatsächlich der Prozentsatz jodometrisch gemessener

<sup>5)</sup> Vgl. die Fußnoten<sup>1)</sup> u. <sup>2)</sup> und Z. f. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44, 205 [1924].

<sup>6)</sup> Vgl. Ber. d. Chem. Ges. 57 [1924], Juniheft.

<sup>7)</sup> Die nähere Behandlung dieses Gegenstandes siehe Ber. d. Chem. Ges. 57 [1924], Juniheft.

Säure lediglich innerhalb 49—51 %, nur beim Rizinusöl sind die Werte höher.

Die Herstellung der für die Versuche notwendigen fünfnormalen Jodlösung nimmt nur sehr kurze Zeit in Anspruch, wenn das Jod vor der Auflösung in Alkohol fein zerrieben wird. Der Titer der Lösung kann, wenn letztere nicht in zu großem Vorrat hergestellt wird, als beständig angesehen werden, da derselbe sich nach den Bestimmungen der Titerbeständigkeit in Versuchsreihe I innerhalb von 14 Tagen nicht merklich änderte<sup>8)</sup>. Leerversuche sind daher lediglich von Zeit zu Zeit anzustellen, wobei natürlich bei Abmessung der Jodlösung auf gleiche Umstände des Abtropfens bei Probe und Leerversuch zu achten ist.

**Versuchsreihe I.**  
**Bestimmung der Titerbeständigkeit einer  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholischer Jodlösung.**

Jodlösung: 10 ccm  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholischer Jodlösung.

Vers. Nr.	Zeit nach dem Ansetzen in Tagen	Titer der Lösung entspr. 1/10 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Säure- gehalt in %	Titer- ab- nahme	Vers. Nr.	Zeit nach dem Ansetzen in Tagen	Titer der Lösung entspr. 1/10 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Säure- gehalt in %	Titer- ab- nahme
1	—	21,10	—	—	5	5	21,08	—	—
2	1	21,08	—	—	6	7	21,08	—	—
3	2	21,07	—	—	7	14	21,09	—	—
4	3	21,08	—	—	8	28	20,66	0,12	2

Die folgenden Versuchsreihen sollen über den Verlauf der Reaktion in den einzelnen Phasen der Bestimmung und zugleich über die einzuhaltenden Versuchsbedingungen näheren Aufschluß geben.

Vor allem konnte festgestellt werden, daß die Dauer der Einwirkung der alkoholischen Jodlösung auf das Öl keinen Einfluß auf das Endresultat hat, was auch daraus leicht zu erklären ist, daß sich die Reaktion hauptsächlich erst nach dem Wasserzusatz abspielt. Ein Einfluß der Zeit, während welcher die alkoholische Jodlösung einwirkt, auf die Messungen des Jodverbrauches zeigt sich nur dann, wenn das Reaktionsgemisch nachher statt mit Wasser mit Kaliumjodidlösung verdünnt wird; in diesem Falle schreitet die Reaktion nach dem Verdünnen nicht mehr oder nicht merklich weiter, und der Jodverbrauch gibt dann jenes Stadium der Reaktion an, welches diese in der alkoholischen Jodlösung erreicht hatte. Die Jodzahlwerte nehmen dann allmählich zu, ohne bei fetten Ölen aber selbst nach 24 Stunden die üblichen Jodzahlen vollkommen zu erreichen.

Unsere Untersuchungen befaßten sich daher in der Folge mit der Wirkungsweise eines Wasserzusatzes zu alkoholischer Jod-Fettlösung. Es wurde zuerst festgestellt, welche Mengen Wassers ausreichen, um die Additionsreaktion vollständig zu machen. Dazu wurden in den Bestimmungen der Versuchsreihe II zur alkoholischen Jod-Fettlösung verschiedene Mengen Wassers zugesetzt, nach einem Schütteln 2 Minuten stehen gelassen, und hierauf durch Zusatz 10%iger Kaliumjodidlösung die Reaktion zum Stillstand gebracht. Der Zusatz von Kaliumjodidlösung, der ja nach dem folgenden bei der Durchführung der Methode zu unterbleiben hat, zum Reaktionsgemisch hat dieselbe reaktionsaufhebende Wirkung, wie die Titration mit Natriumthiosulfat, und wurde hier bei diesen orientierenden Versuchen deshalb vorgenommen, weil dadurch ein sofortiger Stillstand der Vorgänge erreicht wird, anders als bei der allmählichen Zugabe von Natriumthiosulfat, wie er bei den Jodzahlbestimmungen zur Titration des Jodüberschusses erfolgt.

Die Versuche zeigten, daß mit der Menge zugesetzten Wassers die Jodzahlwerte steigen und bei einem Zusatz von 100 ccm Wassers zur alkoholischen Lösung (deren Volum 30—40 ccm beträgt) nach der angewendeten Einwirkungszeit von 3 Minuten bereits den üblichen Jodzahlen gleichkommen.

Da bei Jodzahlbestimmungen eine Verdünnung mit mindestens 200 ccm Wasser üblich ist, so genügen die Versuchsergebnisse in dieser Hinsicht den praktischen Anforderungen.

Nach den bisherigen Versuchen geht also die Anlagerungsreaktion der unterjodigen Säure an fette Öle aus Jod-Alkohol-Wasser bei der üblichen Verdünnung mit 200 ccm Wasser sehr rasch vorstatten.

Um festzustellen, ob die Reaktion momentan oder noch mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, wurden in Versuchsreihe III wiedergegebene Zeitversuche angestellt, bei welchen nach Zugabe

<sup>8)</sup> Die in alkoholischen Jodlösungen auftretende Oxydation des Alkohols, die ja natürlich eine Titerabnahme zur Folge hat, tritt erst nach längerem (monatelangem) Stehen der Lösung ein.

## Versuchsreihe II.

Abhängigkeit der Jodzahlen von der Höhe des Wasserzusatzes zur Jod-Fettlösung.

Versuchsmaterial: Sesamöl, Hübl, J.-Z. 108,8.

Fettlösungsmittel: 15 ccm 96%igen Alkohols.

Jodlösung: 20 ccm  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholischer Jodlösung entsprechend 40,28 ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Dauer der Wassereinwirkung (vor KJ-Zusatz): 3 Minuten.

Vers. Nr.	Einwage g	Wasserzusatz	Jodverbrauch	Jodzahl	Säure in % des Jodver- brauches
		zur Jod-Fettlösung in ccm	entspr. ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		
1	0,1273	2	2,15	21,4	28
2	0,1241	5	2,81	28,7	29
3	0,1121	10	4,67	52,9	27
4	0,1279	20	7,16	71,1	32
5	0,1097	40	8,88	102,8	49
6	0,1213	100	10,39	108,7	51
7	0,1264	200	10,80	108,5	51

## Versuchsreihe III.

Zeitversuche über den Verlauf der Wassereinwirkung auf alkoholische Jod-Fettlösungen.

Versuchsmaterial: Leinöl, Hübl, J.-Z. 172,9.

Fettlösungsmittel: 10 ccm absoluten Alkohol (99,8° Tr.).

Jodlösung: 20 ccm  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholischer Jodlösung entsprechend 41,74 ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Vers. Nr.	Ein- wage g	Wasserzusatz	Jodkali- um- zusatz	Jodverbrauch	Säure in % des Jodver- brauches
		zur Jod-Fett- lösung in ccm	entspr. ccm erfolgte	$\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
1	0,1040	20	sofort	5,06	61,7
2	0,1100		nach 5 Min.	9,50	109,6
3	0,1044		sofort	12,02	146,1
4	0,1073	200	nach 2 Min.	14,35	169,8
5	0,1098		nach 5 Min.	14,89	172,1
6	0,1051		nach 10 M.	14,88	179,7
7	0,1044		nach 40 M.	15,14	184,0
8	0,1084		n. 2 Stdn	16,56	198,4

## Versuchsreihe IV.

Vergleichende Jodzahlbestimmungen mit Hübl-Lösung und Jod-Alkohol.

Lösungsmittel: 10 ccm 99,8% oder 15 ccm 96%iger Alkohol.

Jodlösungen: 20 ccm Hüblscher Jodlösung oder 20 ccm  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholische Jodlösung.

Vers. Nr.	Versuchs- material	Ein- wage g	Jodverbrauch entspr. ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl mit Jod- Alkohol	Säurebil- dung in % des Jodver- brauches
1		0,1422	10,08	90,0		18
2	Ölsäure	0,1459	10,34		89,9	50
3		0,1442	10,22		89,9	50
4		0,1446	8,66	76,0		17
5	techn. Olein	0,1405	8,36		75,6	50
6		0,1476	8,77		75,4	50
7		0,1474	9,88	85,1		30
8	Rizinusöl	0,1510	10,08		84,8	63
9		0,1576	10,57		85,1	63
10		0,1380	9,18	84,4		13
11	Erdnußöl	0,1383	9,28		85,2	51
12	techn.	0,1370	9,30		84,9	51
13		0,1332	11,42	108,8		15
14	Sesamöl	0,1213	10,39		108,7	51
15		0,1264	10,80		108,5	51
16		0,1125	11,86	133,9		17
17	Mohnöl	0,1121	11,81		133,7	50
18		0,1084	11,41		133,6	50
19		0,1154	14,30	157,3		10
20	Lebertran	0,1041	12,70		154,8	50
21		0,1026	12,42		153,6	50
22		0,1001	13,64	172,9		14
23	Leinöl	0,1043	14,14		172,0	50
24		0,1045	14,13		171,6	51

von je 200 ccm Wasser zur alkoholischen Jod-Fettlösung der reaktionsaufhebende Zusatz von Kaliumjodid einmal sofort, in anderen Versuchen nach verschiedenen kurzen Versuchszeiten erfolgte. Es ergab sich, daß selbst bei einem so stark ungesättigten Öl wie Lein-

öl nach 3–5 minutlicher Wassereinwirkung der Jodverbrauch der Hüblschen Jodzahl des Öles entspricht, daß aber bei längerer Reaktionsdauer die Jodeinwirkung weitergeht und sich dann unter Umständen den Wijschen Jodzahlen vergleichen läßt. Im letzteren Falle steigt auch die Säurebildung bedeutend über den bei 3–5 minutlicher Zeitdauer erhaltenen Wert (50 % des Jodverbrauches). Dieses Verhalten für sich, welches eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit wässriger Jodlösungen auf Fette zum Ausdruck bringt, bedarf noch eines eingehenden Studiums.

Für die angegebene Methode ergibt sich das wichtige Moment, daß die Einwirkungszeit des Wassers nicht über fünf Minuten hinaus verlängert werden soll, da sonst zu hohe Jodzahlwerte (im Vergleich zu den Hüblschen) erhalten werden <sup>9</sup>.

Um den Grad der Übereinstimmung zwischen den mit „Jod-Alkohol-Wasser“ und den nach Hübl gefundenen Jodzahlwerten festzustellen, wurden die Jodzahlen der Ölsäure und einiger fetter Öle nach beiden Methoden bestimmt. Die Ergebnisse sind aus der Versuchsreihe IV zu entnehmen.

Der durchgeführte Vergleich läßt eine gute Übereinstimmung in den Resultaten beider Methoden erkennen <sup>10</sup>.

## Vorschrift zur Durchführung der Methode.

Aus den durch die vorliegende Untersuchung ermöglichten Feststellungen ergeben sich für die Durchführung einer Jodzahlbestimmung mit Jod-Alkohol-Wasser folgende Richtlinien.

Die Anwendbarkeit der Methode erstreckt sich auf bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Fette und Fettsäuren. Feste Fette weisen zu geringe Alkohollöslichkeit auf, um einer Jodzahlbestimmung in der beschriebenen Art zugänglich zu sein. Dieser Umstand stellt einen Nachteil der Methode dar, dessen Beseitigung jedoch durch weitere Untersuchungen vielleicht möglich sein wird.

## A. Erforderliche Lösungen:

1. Absoluter oder 96%iger Alkohol zur Lösung des Fettes.
2. Eine fünftelnormale Jodlösung, enthaltend 2,54 g Jod in 100 ccm 96%igen Alkohols.

3. Eine zehntelnormale Natriumthiosulfatlösung durch Auflösung von etwa 25 g kristallisiertem Natriumthiosulfat in 1 l destillierten Wassers, deren Titer nach bekannten Methoden — mit Kaliumjodat, Jod, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat oder Kaliumchlorat — gestellt werden kann.

## 4. Stärkelösung.

B. Durchführung der Methode: Je nach der voraussichtlichen Jodzahl des Öles werden 0,10–0,15 g in eine etwa 500 ccm fassende Schüttelflasche eingewogen und in 10 ccm absoluten (99,8° Tr.) Alkohols durch einiges Schütteln bei Zimmertemperatur oder in etwa 15 ccm 96%igen Alkohols bei etwa 50° im Wasserbade unter Umschwenken aufgelöst. Eine nach dem Erkalten auftretende milchige Trübung der Fettlösung schadet nicht, jedoch dürfen keine Fetttröpfchen mehr vorhanden sein. Zur Fettlösung läßt man nun aus einer Pipette 20 ccm der angegebenen fünftelnormalen Jodlösung zufließen und vermischt durch kurzes Schütteln. Hierauf kann sofort der Zusatz von ungefähr 200 ccm destillierten Wassers erfolgen, welches man durch Umschwenken mit der Jod-Fettlösung mischt und kurze Zeit (3–5 Minuten, jedoch nicht länger) einwirken läßt. Ohne jeden Jodatz Zusatz wird sodann die Titration des Jodüberschusses mit Natriumthiosulfatlösung ausgeführt, an welche die Messung der gebildeten Säure mit Jodat angeschlossen werden kann. Die Ausrechnung der Jodzahl des untersuchten Öles erfolgt unter Berücksichtigung des fallweise vorzunehmenden Leerversuches in bekannter Weise.

Als Vorteile der beschriebenen Methode kommen folgende in Betracht:

1. Zur Ausführung der Reaktion benötigt man nur Jod, Äthylalkohol und Wasser.
2. Ein besonderes Fettlösungsmittel, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, ist nicht anzuwenden.
3. Das gegenwärtig die Jodzahlbestimmungsmethoden sehr teuernde Kaliumjodid ist entbehrlich <sup>11</sup>), ohne daß auf die sehr genaue Jod-Thiosulfattitration verzichtet werden müßte.

<sup>9</sup>) Ein Fortschreiten der Reaktion läßt sich im gegebenen Falle auch durch den Zusatz einer geringen Menge von Jodkaliumlösung — nach der angegebenen Einwirkungszeit des Wassers (5 Minuten) — verhindern.

<sup>10</sup>) Die Möglichkeit einer Erweiterung der Methode auf andere ungesättigte Produkte, weiter des Ersatzes von Alkohol durch Eisessig sowie der Heranziehung einer mikroanalytischen Arbeitsweise wird durch weitere Untersuchungen geprüft werden.

<sup>11</sup>) R. Ernst weist bereits gelegentlich der Beschreibung einer Halbmikromethode zur Jodzahlbestimmung auf den Vorteil hin, den schon eine Verminderung des Kaliumjodidverbrauches zur Folge hat (nach Ref. in C. 1921, IV, S. 169).

Die Verdünnung der alkoholischen Jodlösung mit Wasser ohne Kaliumjodidzusatz verursacht bei Gegenwart des Öles überhaupt keine störende Jodausscheidung und beim Leerversuch, wo eine solche anfangs eintritt, verschwindet sie im Laufe der Titration.

4. Infolge Abwesenheit eines Fettlösungsmittels gestaltet sich die Titration des Jodüberschusses, die bei anderen Methoden ein öfters starkes Schütteln zwecks Ausbringung des Jods aus dem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erfordert, angenehmer und rascher.

6. Die Methode läßt sich sofort nach Ansetzung der Jodlösung und binnen kurzer Zeit ohne eine durch notwendige Einwirkungsdauer verursachte längere Unterbrechung durchführen.

7. Die Arbeitsweise gestattet auch die in anderen Fällen, z. B. in essigsauren Lösungen nicht ausführbare Bestimmung der bei der Reaktion entstandenen Halogenwasserstoffsäure und ermöglicht, da die Säurebildung stets 50 % des Jodverbrauches beträgt, dadurch gleichzeitig eine Kontrolle der Jodzahlbestimmung.

8. Die nach der Methode mit Jod allein erhältlichen Jodzahlen stimmen mit den Hüblschen, die als Standardzahlen in der Literatur Eingang gefunden haben und daher stets zum Vergleich herangezogen werden, gut überein.

[A. 77.]

## Neue Apparate.

### Einfacher Apparat für Arsenbestimmungen.

Von Dipl.-Ing. Richard Hünerbein.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Chem. Fabrik  
Dr. H. Zeumer, Nikolai (Poln. O.-S.).

Nach F. Hefti<sup>1)</sup> werden kleine Mengen Arsen bequem kolorimetrisch bestimmt mit Hilfe der Reaktion von Flückinger und Lehmann, indem man den — durch Reduktion mit Hilfe von Zink und Schwefelsäure erhaltenen — Arsenwasserstoff auf Mercurichloridpapier einwirken läßt. — Man bedient sich dazu eines von Treadwell und Comment konstruierten Apparates, bestehend aus dem Gasentwicklungsgefäß (Erlenmeyerkolben), welches mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes versehen ist mit: 1. einem als Meßrohr ausgebildeten, mit Glashahn versehenen Zulaufrohr, 2. einem wagerecht angeordneten, mit kristallisiertem Chlorcalcium gefüllten Trockenrohr; dieses wird durch einen Kork verschlossen, welcher eine rechtwinklig nach oben gebogene, am freien Ende abgeschliffene Düse von 8 bzw. 16 mm Durchmesser trägt. Sie wird mit Mercurichloridpapier bedeckt, und dieses wird mit einer mattgeschliffenen Glasplatte beschwert.

Im hiesigen Laboratorium hat sich folgende Versuchsanordnung bewährt, bei welcher die Mercurichloridpapierscheiben ersetzt sind durch Mercurichloridwatte, bereitet durch Tränken von langfaseriger Verbandswatte mit einer wässrigen, warmgesättigten Mercurichloridlösung, Auspressen der überschüssigen Lösung und Trocknen bei 60—70°. Diese Watte wurde in ein beiderseits offenes Glasrohr von 5 mm Durchmesser gestopft, so daß ein mäßig dichter, etwa 3 cm langer Ppropfen entstand. Es zeigte sich, daß in diesem Ppropfen die Färbung um so weiter fortschreitet, je mehr Arsen zur Anwendung gelangt, und zwar streng proportional der angewandten Arsenmenge.

Ein Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes auf die Intensität der Färbung der Watte konnte nicht festgestellt werden. Es erzeugten:

0,01 mg As	eine gefärbte Schicht von etwa 2,5 mm Länge
0,05 " "	13 "
0,1 " "	26 "

Es war also möglich, den Arsengehalt direkt mit dem Zentimetermaßstab zu messen.

Die Anwesenheit von organischer Substanz in der Beschickung (vor allem Mineralöl) zeitigt einen nachteiligen Einfluß auf die Reaktion und muß ausgeschlossen werden.

Bei der Benutzung des in dieser Weise abgeänderten Apparates von Treadwell und Comment zeigten sich nach einiger Zeit verschiedene Schwierigkeiten, vor allem war es notwendig, die Chlorcalciumfüllung des öfteren zu erneuern. — Ich sah mich daher genötigt, dem Apparat die aus nebenstehender Abbildung zu ersehende Gestalt zu geben.

Der Erlenmeyerkolben A ist durch einen dreifach durchbohrten Kork versehen mit: 1. dem mit Glashahn versehenen Zulaufrohr B; 2. dem Steigrohr C; 3. der senkrecht angeordneten Trockenkolonne.

Diese Trockenkolonne besteht aus dem Tröpfchenfänger D und dem Trockenrohr E.

Als Tröpfchenfänger dient ein pipettenartiger Hohlkörper, welcher mit kurzen Glasrohrstücken gefüllt ist. — Es ist einfach, diese Glasrohrstücke in das Innere des Hohlraumes einzuführen, wenn man

<sup>1)</sup> Siehe Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie II, 8. Aufl., 1919, S. 171.

dem oberen Verbindungsrohr von D —  $\alpha$  — einen größeren Durchmesser gibt, als dem unteren —  $\beta$  —. Das freie Ende des Verbindungsrohrs  $\alpha$  ist derart angeschliffen, daß es in drei Spitzen endet. Auf diesen Spitzen ruht die Glocke F, ohne den Gasdurchgang zu hemmen. Das Verbindungsrohr  $\alpha$  ist durch die Bohrung eines Korkes geführt, welcher das mit kristallisiertem Chlorcalcium gefüllte Trockenrohr E trägt. Da sich nach einer größeren Anzahl von Bestimmungen auf diesem Kork eine gesättigte Chlorcalciumlösung sammelt, wurde der Kork — um diese ablassen zu können — mit einer zweiten Bohrung versehen, welche beim Gebrauch durch einen Glasstab verschlossen gehalten wird. Die Glocke F verhindert, daß das Verbindungsrohr  $\alpha$  durch Chlorcalcium verstopft werden kann, gleichzeitig wird eine gleichmäßige Verteilung des Gasstromes erreicht. Das Trockenrohr E endet in dem Gasableitungsrohr G. An diesem wird mit Hilfe eines kurzen Gummischlauches das mit dem Wattepropfen versehene Indicatorrohr H befestigt. Um dem Apparat eine größere Stabilität zu geben, wurden die beiden Rohre B und E mit einem Draht umbunden.

Arbeitsweise: Der Erlenmeyerkolben wird beschickt mit chemisch reinem Zink, nach F. Hefti mit wenig Kupfer legiert (von Kahlbaum zu beziehen). Nach dem Zusammenstellen des Apparates werden durch B eingefüllt: 1. etwa 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierte Säure und 4 Vol. Wasser); 2. die auf Arsen zu prüfende Lösung, von der man zweckmäßigweise soviel anwendet, daß die eingeführte Arsenmenge zwischen 0,01 und 0,1 mg liegt. Man spült B mit etwas Wasser nach.

Die Wasserstoffentwicklung läßt in demselben Maße nach, als das vorhandene Arsen in Arsenwasserstoff übergeführt wird. Nach etwa 20 Minuten ist die Bestimmung beendet. Der Apparat ist sofort für die nächste Bestimmung verwendbar.

Wurde die Watte im Indicatorrohr zu fest gestopft, so erkennt man dies am Flüssigkeitsstand im Steigrohr C.

Steht Zink, nach F. Hefti mit Kupfer legiert, nicht zur Verfügung, so kann mit gleichem Erfolg chemisch reines Zink zur Anwendung kommen, wenn man nach dem Einfüllen der Schwefelsäure 1 ccm einer schwach sauren, gesättigten Kupfersulfatlösung zugibt.

Ein Unterschied in der Wasserstoffentwicklung konnte gegenüber der Anwendung von Zink, nach F. Hefti mit Kupfer legiert, nicht festgestellt werden. Nur ist es notwendig, die Zugabe von Kupfersulfatlösung bei jeder Bestimmung zu wiederholen, trotzdem das Zink für mehrere Bestimmungen ausreicht, da die innige Berührung mit dem Kupfer aufgehoben wird in demselben Maße, als das Zink in Lösung geht.

Der oben geschilderte Apparat hat sich bei mehr als 100 Bestimmungen sehr gut bewährt.

Die hier zur Anwendung gekommene Trockenkolonne dürfte auch für andere Zwecke verwendbar sein, es wird eine sehr gute Trocknung des Gases erreicht und das Chlorcalcium wird weitgehend ausgenutzt.

## Rundschau.

### Aluminiumlegierungen.

Im Jahre 1858 wurde als wissenschaftliche Beilage zum Jahresbericht der Öffentlichen Handelslehranstalt zu Leipzig eine 46 Quarts Seiten umfassende Abhandlung veröffentlicht: „Das Aluminium und einige seiner Legierungen“. Verfasser war Dr. Hirzel, der spätere außerordentliche Professor an der Universität Leipzig. Von dieser Abhandlung besitzt die Öffentliche Handelslehranstalt zu Leipzig nur noch ein Exemplar. Da kürzlich eine große Firma nach der Abhandlung gefragt hat, ist geplant, durch Breßdruck die Abhandlung reproduzieren zu lassen. Der Preis eines Abzuges läßt sich noch nicht genau feststellen, da er von der Zahl der Besteller abhängt. Interessenten werden gebeten, ihre Bestellung an die Leitung der Öffentlichen Handelslehranstalt zu Leipzig zu richten.

