

## Artikel 18.

Der Zeitpunkt des allgemeinen Inkrafttretens der Haager Akte wurde auf den 1. Mai 1928 festgesetzt. Während die Beiträtskündigungen bei der Schweizerischen Bundesregierung zu erfolgen haben, sind Ratifikationen bis zum 1. Mai 1928 bei

der holländischen Regierung im Haag zu bewirken. Solange einzelne Länder die Haager Akte nicht ratifiziert haben, wird im Verhältnis zu diesen Ländern die Washingtoner Akte nebst Schlussprotokoll in Wirksamkeit bleiben.

[A. 8.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

## Die verschiedenen Brom-Jodzahlen der Öle und Fette.

Von Prof. Dr. W. VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 16. April 1927.)

In einer Reihe von Abhandlungen habe ich gezeigt, wie es möglich ist, durch verschiedene Dauer der Bromeinwirkung drei verschiedene Bromzahlen festzustellen, die dann, in Jodzahlen umgerechnet, die entsprechenden Brom-Jodzahlen ergeben. So ist die primäre Brom-Jodzahl diejenige, die durch direkte Aufnahme von Brom bei allmählicher Zugabe unter fortgesetztem Schütteln erhalten wird. Der Endpunkt ist durch Gelbfärbung oder bei gefärbten Substanzen durch Prüfung auf freies Brom mit Jodkali-Stärkepapier festzustellen. Für die Bestimmung der sekundären Brom-Jodzahl wird ein reichlicher Überschuß der Bromid-Bromatlösung (ca. 20–30 ccm) zugegeben und zwei Stunden stehengelassen unter öfterem Schütteln. Dann wird mit Bisulfitlösung, die immer von neuem auf die Bromid-Bromatlösung eingestellt wird, zurücktitriert unter Zugabe von einem Körnchen Jodkali. Die tertiäre Brom-Jodzahl wird durch zweitägiges Stehenlassen unter den gleichen Bedingungen festgestellt. Das Öl oder Fett wird für diese Untersuchung in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst, in eine Schüttelflasche gegeben und mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Die hier wiedergegebenen Untersuchungen wurden angestellt, um im Verein mit den früher festgestellten Daten ein klares Bild zu erhalten, durch welche verschiedenen Umstände die primäre, sekundäre und tertiäre Brom-Jodzahl zustande kommen und um aus diesen Beobachtungen dann bindende Schlüsse auf die ganzen Vorgänge ziehen zu können.

So kam zunächst Paraffin zur Untersuchung. Die Ergebnisse sind folgende:

Paraffinum	Primär	Sekundär	Tertiär
solidum . . . . .	2,4	4,8	11
molle . . . . .	4,3	8,6	14,8

Ob hierbei auch auf Substitution Rücksicht zu nehmen ist, bleibt vorerst unentschieden. Jedenfalls zeigt sich bei längerer Dauer der Einwirkung eine Zunahme des Bromverbrauchs. Die Beobachtungen sind auch von besonderem Interesse in bezug auf die Verwendung des Paraffins zu bestimmten Nährböden für Bakterienkulturen. Bei derartigen Untersuchungen<sup>1)</sup> hatte sich ergeben, daß das Wachstum der Bakterien der Jodzahl des Paraffins, also der Menge der Kohlenstoff-doppelbindungen parallel geht. Das Wachstum ist um so stärker und setzt um so früher ein, je niedriger der Schmelzpunkt und um so größer die Jodzahl des Paraffins ist. Wo ein Paraffin keine Jodzahl zeigt, tritt kein Wachstum ein. Wahrscheinlich greifen die Bakterien die Doppelbindungen an. Nach H. Büttner<sup>2)</sup> bilden die Paraffin angreifenden Bakterien entsprechend dem Verbrauch an Paraffin bestimmte Mengen Kohlensäure.

Nachstehend seien dann die Ergebnisse der Untersuchungen von einer größeren Zahl von pflanzlichen und tierischen Fetten zusammengestellt:

Pflanzliche Öle und Fette.			
	Primär	Sekundär	Tertiär
Olivenöl . . . . .	80,0	100,0	108,8
Olivenöl . . . . .	82,0	99,6	107,0
„ verseift . . . . .	85,5	105,0	115,0
Sesamöl . . . . .	98,5	117,0	129,8
Rapsöl . . . . .	85	110	127
Mohnöl . . . . .	91,7	144	144
Sonnenblumenöl . . . . .	30	75	116
Sojabohnenöl . . . . .	60	94	130
Nußöl . . . . .	88	156	204,5
Holzöl . . . . .	84,3 (90,4)	172,9 (!50)	205
Leinöl . . . . .	127	172	240
„ verseift . . . . .	120	180	239
Kakaobutter . . . . .	32	49,5	100
„ verseift . . . . .	52	100	117
Tierische Öle und Fette.			
	Primär	Sekundär	Tertiär
Talg . . . . .	32,6	57,0	85,5
„ verseift . . . . .	25,0	52,8	71,2
Schmalz . . . . .	57,1	78,6	110,0
„ verseift . . . . .	60,8	97,8	180,5
Gänsefett . . . . .	25,9	50,0	80,0
„ verseift . . . . .	22,9	65,3	179,3
Sommerbutter . . . . .	33,5–49,6	51,3–72,2	64,9–101
„ verseift . . . . .	37,2–44,6	50,0–56,8	66,7–81,1
Winterbutter . . . . .	24,1–58,8	28,6–73,0	28,6–73,0
„ verseift . . . . .	27,0–58,8	34,5–63,0	41,8–63,0
Walrat . . . . .	1	11	ca. 40
„ verseift . . . . .	2,8	11,3	40
Lebertran, gereinigt . . .	80,0	112,5	139,0
„ verseift . . . . .	82,5	111,5	136,0
„ sehr alt . . . . .	60,0	100,1	133,4
Tran, alt, filmartig . . .	63,4	183,5	288,0
Lebertran, ungereinigt . .	120,0	168,5	190,3
„ verseift . . . . .	122,5	165,5	200,7
Lanolin, alt . . . . .	15,0	50,2	67,6
„ verseift . . . . .	20,3	54,5	74,1
Wachse.			
	Primär	Sekundär	Tertiär
Bienenwachs . . . . .	7,1	20,0	47,4
„ verseift . . . . .	9,3	26,1	45,6
Carnaubawachs . . . . .	7,5	21,5	31,4
„ verseift . . . . .	3,0	22,4	38,7
Japanwachs, braun . . .	4,8	20,3	35,7
„ verseift . . . . .	4,0	32,2	55,4
„ weiß . . . . .	2,0	3,1	6,4
„ verseift . . . . .	3,2	17,5	30,0

Nach Feststellung der Tatsache, daß auch Paraffin sekundäre und tertiäre Brom-Jodzahlen gibt, wurde zunächst nochmals das Verhalten von Benzol puriss. untersucht und festgestellt, daß es, wie auch schon frühere Untersuchungen ergeben haben, selbst nach zwei Tagen nur un wesentliche Mengen von Brom verbraucht, daß also die Verschiedenartigkeit der Bromannahme nicht

<sup>1)</sup> C. F. Haag, Arch. Hygiene 97 [1926].<sup>2)</sup> H. Büttner, ebenda.

durch das Lösungsmittel hervorgerufen ist. Für Tetrachlorkohlenstoff fallen ja solche Bedenken von vornherein weg.

Des weiteren erhob sich die Frage, ob das Glycerin eine Rolle spielt, namentlich im freien Zustande bei dem verseiften Produkt. Angewandt wurden 4,6665 g Glycerin puriss. Es wurden folgende Werte beobachtet:

Primär	Sekundär	Tertiär
0,09	16,0	40,2

Wir sehen also und wissen es auch aus dem sonstigen Verhalten von Glycerin, daß es auf Brom einwirkt. Dies ist also entsprechend zu berücksichtigen, insbesondere auch für die verseiften Öle und Fette.

Die besonderen Verhältnisse bei der Sommerbutter bzw. auch Talg in unverseiftem und verseiftem Zustand haben sich durch die Beobachtung aufzuklären lassen, daß das Cholin des vorhandenen Lecithins durch seine Umwandlung in Trimethylamin bzw. Formaldehyd und dessen starke Einwirkung auf die Umwandlung von Brom in Bromwasserstoff in katalytischer Weise wirkt. Bei der verseiften Butter, bei der das Cholin durch Abdampfen ausgetrieben wird, fällt diese Wirkung weg, daher ein geringerer Bromverbrauch gegenüber der unverseiften Butter.

Die Frage, ob mit der tertiären Brom-Jodzahl das Maximum des Bromverbrauchs erreicht ist, konnte durch neue Versuche bestätigt werden. Ein weiterer wesentlicher Bromverbrauch findet nicht mehr statt, wenn Sonnenwirkung bzw. die von Cholin, Trimethylamin und Formaldehyd ausgeschaltet wird.

Bei näherer Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, daß die Werte für die verseiften Öle und Fette im allgemeinen höher sind als die für unverseifte, abgesehen von Sommerbutter aus den mehrfach betonten Gründen.

Für ein reines Triolein berechnet sich eine Jodzahl von 86,1. Dieser Wert wird bei Olivenöl mit der primären Brom-Jodzahl 80–83 nahezu erreicht. Bei dem verseiften Olivenöl beträgt dieser Wert 85,5. Das Maximum des Bromverbrauchs entspricht in der tertiären Zahl 107–108,8 bzw. verseift 115. Nehmen wir den letzteren Wert für die weitere Betrachtung, so ergibt sich, daß  $115 - 86,1 = 28,9$  für eine weitere Doppelbindung übrigbleiben. Das erhaltene Bromierungsprodukt besitzt jedoch nur einen Bromgehalt von 49,0% Brom, was einer Jodzahl von 76,5 entspricht. Es wird also noch nicht einmal die ganze Menge des primär verbrauchten Broms addiert, sondern ein kleinerer Teil von  $85,5 - 76,5 = 10,0$  wird schon zur Oxydation verbraucht, ebenso wie die weiteren für den Aufbau für die sekundäre und tertiäre Brom-Jodzahl verbrauchten Mengen Brom.

Diesbezügliche Versuche über die tatsächlich erfolgte Bromaufnahme haben folgendes ergeben:

	Primär	Sekundär	Tertiär	Addiert
Olivenöl . . . . .	79,3	100,0	108,8	75,8
" verseift . . . . .	84,0	99,6	107,1	76,5
Kokosnussfett . . . . .	7,0	29,4	44,0	17,1
Baumwollsamöl . . . . .	48,4	112,3	150,5	56,3
Leinöl . . . . .	121,0	172,3	240,0	186,5
" verseift . . . . .	132,0	180,6	238,9	176,0
Ricinusöl . . . . .	69,2	139,3	184,7	87,2
Perillaöl . . . . .	110,0	210,4	217,8	175,8
Winterbutter . . . . .	33,0	44,0	77,0	22,4
" verseift . . . . .	33,0	51,0	81,0	17,5

Diese Werte zeigen, daß also im allgemeinen die tatsächlich aufgenommenen Brommengen mitunter geringer sind, als die primäre Zahl angibt, mitunter aber auch nahezu die sekundäre Brom-Jodzahl erreichen.

Weiterhin wurde festgestellt, daß wie schon aus anderen Beobachtungen bekannt ist, die Beleuchtung

einen bei dem Endergebnis mitunter stark ins Auge fallenden Einfluß auf die Höhe des Bromverbrauchs ausübt. So sind wahrscheinlich die für Kokosnussfett, Baumwollsamöl, Ricinusöl und Perillaöl oben gegebenen sekundären und tertiären Brom-Jodzahlen infolge Sonnenbestrahlung zu hoch. Jedenfalls kommen für die Beurteilung nur die im zerstreuten Tageslicht, sogar im Dunkeln beobachteten Werte in Frage.

Von größerem Interesse ist noch das Verhalten von Leinöl. Während bei den anderen noch angeführten Ölen die tatsächlich aufgenommene Brommenge und die daraus berechnete Jodzahl zwischen der primären und sekundären steht, erreicht die tatsächlich aufgenommene Menge bei dem Leinöl gerade die sekundäre Zahl.

Primär	Sekundär	Tertiär	Aufgenommen
121	172	240	186

Legen wir die von Eibner und Schmidinger<sup>3)</sup> für Leinöl gefundenen Werte zugrunde und nehmen an, daß die dort angeführte  $\beta$ -Linolsäure eine polymerisierte Linolensäure ist, so ergeben sich folgende Berechnungen:

1. Addition von Brom, in Jodzahl ausgedrückt:

a) Noch unveränderte Linolensäure (Alpha- und Iso-) . . . . .	22,8	mit Jodzahl 62,6
b) In Tetramethylen-linolensäure verwandelte Linolensäure, bei der je zwei Moleküle sich vereinigt haben, so daß an jedem einzelnen je zwei Doppelbindungen frei sind ( $\beta$ -Linolsäure) . . . . .	41,8	„ „ 75,6
c) Linolsäure = $\alpha$ -Linolsäure . . . . .	17,0	„ „ 30,7
d) Ölsäure . . . . .	4,5	„ „ 4,1

173,0

2. Oxydation, das verbrauchte Brom in Jod ausgedrückt:

e) der Tetramethylenbindungen v. b)	41,8	„ „ 37,8
		210,8

Entsprechend der früher gemachten Beobachtung, daß bei einer Jodzahl von etwa 20–22 eine Verlangsamung in der Bromaufnahme bei der Ermittlung der primären Bro-Jodzahl auftritt, nehmen wir an, daß hierbei zunächst nur eine Doppelbindung der unveränderlichen Linolensäure besetzt wird. Die primäre Bro-Jodzahl setzt sich also zusammen aus:

$$\frac{1}{3}a + b + \frac{1}{2}c + d = 21,3 + 75,6 + 15,3 + 4,1 = 116,3.$$

Der sekundären Bro-Jodzahl entspricht

$$a + b + c + d = 62,6 + 75,6 + 30,7 + 4,1 = 173,0.$$

Die tertiäre

$$a + b + c + d + e = 173,0 + 37,8 = 210,8.$$

Der höchsten beobachteten Hexabromidzahl von 38 würden nur 14% Linolensäure entsprechen, während wir hier 22,8 mit einer Hexabromidzahl von 62,3 und einer Jodzahl von 62,6 haben. Diese beiden Werte lassen sich nicht miteinander vereinigen. Es liegt also hier noch eine aufzuklährende Differenz vor. Vielleicht handelt es sich um verschiedene Löslichkeit von isomeren Formen.

Nehmen wir an, daß auch in der  $\alpha$ -Linolsäure nur eine polymerisierte Linolensäure vorliegt, bei der aber die Polymerisierung in anderer Weise vor sich gegangen ist, als bei sog.  $\beta$ -Linolsäure, so würde auch durch diese eine Erhöhung der Differenz von sekundärer Bro-

<sup>3)</sup> A. Eibner u. A. Schmidinger, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 293 [1923]; vgl. auch W. Vaubel, Farben-Ztg. 49 [1926].

Jodzahl bewirkt werden können, deren Wert gleich 15,4 ist. Diese 15,4 wären zu den 210,8, die oben als Endsumme erhalten worden sind, zuzuzählen, und wir erhalten dann 226,2, einen Wert, der der beobachteten tertiären Brom-Jodzahl von 239—240 näher kommt.

Bei den Hydrierungsversuchen von Koss<sup>4)</sup> mit Nickeloxyd und Platin als Katalysator wurde beobachtet, daß der Widerstand der trocknenden Öle gegen die katalytische Reaktion auf die Lage der Doppelbindungen im Molekül zurückzuführen ist. Die Doppelbindungen zwischen dem 9—10- und 12—13-C-Atom werden leicht angegriffen, während die Doppelbindung 15—16 gar nicht oder äußerst langsam angegriffen werden. Das teilweise reduzierte Öl bleibt deshalb flüssig infolge der Bildung einer flüssigen Ölsäure. Die gewöhnliche Ölsäure ist leicht reduzierbar. Wir sehen also bei der Hydrierung ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Jodierung, die wohl in beiden Fällen auf Polymerisationserscheinungen zurückzuführen sind.

Als Endergebnis dieser Untersuchungen über die Brom-Jodzahlen der Öle und Fette läßt sich nun wohl folgendes feststellen, wobei wir für die Ölsäure die Doppelbindung bei dem 9—10-C-Atom von der Carboxylgruppe aus gerechnet haben und die Doppelbindungen der Linolsäure bei 9—10 und 12—13, sowie die der Linolensiure bei 9—10, 12—13 und 15—16.

1. Bei der primären Brom-Jodzahl werden alle Doppelbindungen 9—10, desgleichen bei Linolsäure und bei polymerisierter Linolensäure auch 12—13 besetzt, wobei wir annehmen, daß die Polymerisation bei 15—16 stattgefunden hat.

2. Bei der sekundären Brom-Jodzahl wird auch 12—13 und 15—16 der Linolensäure besetzt.

3. Bei der tertiären Brom-Jodzahl werden auch die Bindungen 15—16 der polymerisierten Linolensäure unter Oxydation gelöst.

4. Das tatsächlich aufgenommene Brom entspricht der primären Brom-Jodzahl wie bei Olivenöl oder der sekundären wie bei Leinöl. Bei anderen Ölen und Fetten schwankt es zwischen den Werten der primären und sekundären Brom-Jodzahl.

<sup>4)</sup> A. S. Horn, Chem. Ztrbl. 1920, IV, 226.

5. Über die Norm steigende tertiäre Brom-Jodzahlen werden wohl durch weitere Oxydation infolge erhöhter, durch entsprechende Veränderung herbeigeführter Belebtheit verursacht, so die große Zunahme bei Leinölfilmen, die Zunahme bei Sonnenbestrahlung, die mitunter auftretende Zunahme bei verseiftem Öl gegenüber dem unverseiften.

6. Besondere Beachtung verdient das Vorkommen von Cholin, Trimethylamin und Formaldehyd, die einen erhöhten Verbrauch von Brom bedingen, da Formaldehyd und das leicht in ihn übergehende Cholin und Trimethylamin einen starken katalytischen Einfluß in dieser Hinsicht ausüben. Hierüber habe ich an anderer Stelle, bei der Besprechung der Aufnahme von Brom durch Butter, berichtet.

Bezüglich der Annahme des Vorhandenseins von bimolekularen Polymerisationsprodukten der Linolensäure innerhalb eines Triglycerids sei auch noch auf die Untersuchungen von Marcusson<sup>5)</sup> verwiesen, wonach die aus polymerisierten Ölen erhaltenen Fettsäuren übereinstimmend nach kryoskopischen und dem Rastischen Verfahren als bimolekular befunden wurden. Während beim Erhitzen fetter Öle die Polymerisation bi- oder polymolekular verläuft, schließen sich bei niedriger Temperatur Fettsäureradikale eines und desselben Glycerids zusammen. Dies ist der Vorgang, der bei den unter gewöhnlichen Umständen gewonnenen und lagerten trockenen Ölen eintritt. Beim Trocknen treten dann noch andere Vorgänge hinzu, über die Eibner und Marcusson bestimmte Theorien aufgestellt haben.

Für die bei erhitztem Leinöl eintretenden Polymerisationserscheinungen sind die Untersuchungen von Long und Wentz<sup>6)</sup> noch von Bedeutung. Diese fanden, daß neutrales Leinöl beim Erhitzen auf 293° in Stickstoffatmosphäre nur eine geringe Erhöhung des Molekulargewichts zeigt. Dieses stieg jedoch sehr stark, wenn ca. 10% freie Fettsäure (wohl solche des Leinöls?) zugegeben werden. Die Höhe des erreichten Molekulargewichts hängt von der Temperatur und der Dauer der Erhitzung ab.

<sup>5)</sup> I. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 38, 780 [1925].

<sup>6)</sup> I. S. Long u. G. Wentz, Ind. engin. Chem. 17, 905 [1925]; Chem. Ztrbl. 1926, I, 790.

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

#### 1. Kohle, Torf, Holz.

Ringsdorff-Werke A.-G., Mehlem a. Rh. Verfahren zur Zerkleinerung und gleichzeitigen Reinigung von Graphiten, dad. gek., daß die Graphite in bekannter Weise elektrolytisch zerkleinert und darauf einem Glühprozeß unterworfen werden, durch den das scheinbare spezifische Gewicht des reinen Graphits erheblich verringert wird, so daß leicht eine Trennung von den übrigen, im scheinbaren spezifischen Gewicht nicht veränderten Verunreinigungen erfolgen kann. — Der erhaltene Graphit ist sehr fein leicht und dabei sehr aschearm. Weiterer Anspr. (D. R. P. 448 377, Kl. 1 a, Gr. 36, vom 24. 2. 1925, ausg. 17. 8. 1927.) on.

Stettiner Chamotte-Fabrik A.-G., vorm. Didier, Berlin-Wilmersdorf. Ofenanlage mit schrägen Entgasungsräumen und hinter dem Ofenblock angeordneten Ladevorrichtungen, dad. gek., daß in dem Raum unterhalb der Ladevorrichtung senkrechte Entgasungsräume an den Ofenblock angebaut sind. — Diese Ausnutzung des Raumes unterhalb der Ladevorrichtung ist besonders bei städtischen Gaswerken von Bedeutung, bei denen infolge Raummangels eine Erweiterung der Ofenanlage durch Anreihen weiterer Schrägetorten nicht möglich ist. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 448 591, Kl. 26 a, Gr. 7, vom 28. 2. 1926, ausg. 27. 8. 1927.) on.

#### 2. Koks, Leucht- und Kraftgas, Teer, Nebenprodukte, Acetylen.

#### Lokomotivfabrik Krauss & Comp., Linz a. D. Inhaber:

#### Österr. Eisenbahn-Verkehrs-Anstalt, Linz a. D. Dampfbrenner

mit einer Mischkammer aus übereinanderliegenden, eine Einschnürung bildenden, zylindrisch geformten Teilen, dad. gek., daß der untere, an ein Mischrohr (10) anschließende Teil (13) von einem einen verengten Durchlaß zum oberen, die Brennerplatte tragenden Teil (11) führenden Mittelteil (12) abgedeckt und durch einen bis nahe zur Mündung des Durchlasses aufragenden Einbau (14) im wesentlichen zu einem Ringraum ausgebildet ist. — Der Einbau bewirkt infolge mehrfacher Richtungsänderung eine kräftige Durchmischung von Brennstoff und Luft. Weitere Anspr. (D. R. P. 449 214, Kl. 4 g, Gr. 32, vom 25. 12. 1925, Ausg. 7. 9. 1927.) on.

„Awa“ Autogen-Werkzeug- & Apparatebau-G. m. b. H., Köln. Schweißbrenner, bei dem die Gaszuführungsstellen und Anschlüsse für die Düsen vom Griffrohr umschlossen sind und der mit auswechselbarem Brennereinsatz und mit in die Sauerstoffdruckdüse eingreifender Sauerstoffdüse versehen ist, nach D. R. P. 446 781, dad. gek., daß die Bohrungen zur Abführung des infolge ungenügender Flächendichtung entweichenden

