

Verfahren besser bei konstanter Temperatur gehalten werden) zu haben, wurde daher bei 10-g-Ansätzen mit verdünnter Schwefelsäure und bei 100-g-Ansätzen mit Wasser verdünnt.

Mit Wasserdampf werden zunächst die nicht sulfonierten Anteile der Phenole bei 100–104° überdestilliert. Anschließend wird die Lösung durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner bei einem nur noch sehr geringen Dampfstrom eingengt und erst nach Erreichen der Spaltungstemperatur wieder kräftig Dampf durchgeleitet, der durch die siedende Lösung hindurchstreicht und abgespaltene Phenole mitnimmt. Die Regulierung der Temperatur kann genau auf 1° erfolgen; das Abblasen bei dieser Temperatur geschieht so lange, bis das übergehende wäßrige Destillat neben völliger Klarheit mit Eisenchloridlösung nur schwache Violettfröbung gibt. Darauf wird die Temperatur so lange gesteigert, bis das Destillat sich wieder zu trüben beginnt. Beendet sind Sulfonsäurespaltungen von Phenolen, wenn das wäßrige Destillat klar ist und die Sulfonierungsflüssigkeit mit Eisenchloridlösung keine Färbungen¹⁵⁾ gibt. Auf diese Art ist es möglich, innerhalb eines Temperaturintervalles von 3° die Sulfonsäure völlig zu spalten und das Phenol in reiner Form wiederzuerhalten. Es wird aus dem Wasserdampfcondensat mit Äther aufgenommen und letzterer abdestilliert.

Die Sulfonierung verläuft ohne größere Abweichung stets zu 75–80% Ausbeute, der restliche Anteil ist teils nicht sulfoniert und wird daher bereits bei 100° abgeblasen oder ist verharzt. Im folgenden ist eine Aufstellung der Sulfonsäuren und deren sämtlichst erstmalig ermittelten Spaltungstemperaturen gegeben:

Stellenbezeichnung	Spaltungstemperatur
1-Oxybenzol-4-sulfonsäure	123–126°
1-Methyl-2-oxybenzol-5-sulfonsäure	133–136°
1-Methyl-3-oxybenzol-6-sulfonsäure	116–119°
1-Methyl-4-oxybenzol-3-sulfonsäure	133–136°
1,2-Dimethyl-3-oxybenzol-6-sulfonsäure	115–118°
1,2-Dimethyl-4-oxybenzol-5-sulfonsäure	167–111°
1,3-Dimethyl-2-oxybenzol-5-sulfonsäure	124–128°
1,3-Dimethyl-4-oxybenzol-5-sulfonsäure	121–125°
1,3-Dimethyl-5-oxybenzol-4-sulfonsäure	> 105°
1,4-Dimethyl-2-oxybenzol-5-sulfonsäure	115–118°
1-Äthyl-2-oxybenzol-5-sulfonsäure	> 105°
1-Äthyl-3-oxybenzol-6-sulfonsäure	125–130°
1-Äthyl-4-oxybenzol-3-sulfonsäure	> 105°

Um festzustellen, ob die verhältnismäßig nur sehr geringen Abweichungen der Spaltungstemperaturen der Sulfonsäuren für praktische Trennungsversuche von Phenolen brauchbar sind, wurde ein Gemisch von Phenol, den isomeren Kresolen, 1,2-4-, 1,3-2-, 1,3-4- und 1,4-2-Xylenol einer Trennung über das Sulfonsäureverfahren unterworfen. Nach fraktionierter Destillation zu drei Fraktionen wurden diese sulfoniert, die Sulfosäuren gespalten und die abgespaltenen Phenole durch Überführung in die Arylglykolsäuren identifiziert. Sämtliche Phenole wurden in dem Gemisch zu 90–100%, also annähernd quantitativ, nachgewiesen.

¹⁵⁾ Monosulfonsäuren geben Violettfröbung, Disulfonsäuren ein bläuliches Rot. (Fortsetzung folgt.)

Die Bestimmung der gesättigten Anteile von Fetten mit Hilfe der Rhodanzahl.¹⁾

Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 10. August 1928.)

Die bei Zimmertemperatur festen Säuren der Fette, in vielen Fällen identisch mit den gesättigten Säuren, lassen sich präparativ nach verschiedenen Methoden bestimmen. Man benützt in erster Linie die verschiedene Löslichkeit von Salzen der festen und flüssigen Säuren. Die von Gusserow²⁾ vor gerade 100 Jahren angeregte Trennung mit Hilfe der Bleisalze wird meist in der Ausführungsform Twitchells³⁾ angewandt; in 95%igem Alkohol sind die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren löslich, die der festen Säuren unlöslich. Wenig gebräuchlich und teils sehr ungenau ist die Benützung der Kalisalze (Niegemann⁴⁾, Fachini und Dorta⁵⁾, de Waele⁶⁾, Ammoniumsalze (David⁷⁾, Falciola⁸⁾, Bull und Fjellanger⁹⁾ oder Lithiumsalze (Partheil und Ferié¹⁰⁾). Gute Erfolge werden in geeigneten Fällen mit der Thalliumsalz-Methode von Meigen und Neuburger¹¹⁾, verfeinert von Holde, Selmi und Bleyberg¹²⁾, erhalten. Diese Methoden — auf die zahlreichen Arbeiten ihrer Anwendung und ihres Vergleiches kann hier nicht eingegangen werden — lassen

unter den bei Zimmertemperatur festen Säuren auch solche ungesättigter Natur (Erucasäure, isomere Ölsäuren usw.) finden; sie stellen also nicht eine Trennung in gesättigte und ungesättigte Bestandteile vor. Dieses Ziel erreichten Grün und Janko¹³⁾ durch Überführung des Fettes oder der Fettsäuren in die Methyl- oder Äthylester, Bromierung derselben und Fraktionierung durch Destillation im hohen Vakuum. Die Siedepunkte der Ester gesättigter Säuren liegen erheblich unterhalb der Siedepunkte der Bromadditionsprodukte der ungesättigten Säureester. Letztere werden nach der Trennung mit Zink und alkoholischer Salzsäure entbromt. Die Methode hat gute Erfolge aufzuweisen¹⁴⁾. Twitchell¹⁵⁾ schlug vor, die ungesättigten Säuren durch Behandlung mit Schwefelsäure und Wasser in Oxy-säuren umzuwandeln, die sich von den gesättigten Säuren durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther unterscheiden. Ähnlich arbeitete schon Fahrion¹⁶⁾ bei seinen Versuchen mit Leinöl. Dieses Prinzip hat Bertram¹⁷⁾ jüngst zu einer geeigneten Trennung wie folgt angewandt: Man führt das Gemisch der Säuren in die Kaliseifen über, oxydiert diese bei tiefer Temperatur in alkalischer Lösung mit Permanganat, trennt die gesättigten Säuren von den gebildeten Oxy-säuren durch Extraktion mit Petroläther und reinigt sie zweimal über die Magnesiumsalze.

¹⁾ Teil meines Vortrags in der Fachgruppe für Fettchemie des Vereins deutscher Chemiker, 41. Hauptversammlung, Dresden 1928.

²⁾ Liebigs Ann. 27, 153 [1828].

³⁾ Ind. engin. Chem. 13, 806 [1921].

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 30, 206 [1917].

⁵⁾ Chem.-Ztg. 38, 18 [1914].

⁶⁾ Analyst 39, 389 [1914].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 151, 756 [1910].

⁸⁾ Gazz. chim. Ital. 40, 217 [1910].

⁹⁾ Apoth.-Ztg. 31, 55 [1916].

¹⁰⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharm. Ges. 241, 561 [1903].

¹¹⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 29, 342 [1923].

¹²⁾ Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 44, 277, 298 [1924].

¹³⁾ Ebenda 41, 553, 572 [1921].

¹⁴⁾ Grün u. Wirth, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2197 [1922]. Fricke, Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 42, 297 [1922]. Tsujimoto, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 33 [1923]. Toyama, ebenda 31, 244 [1924].

¹⁵⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 16, 1002 [1897].

¹⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 16, 1198 [1903].

¹⁷⁾ Diss. Delft 1928. Referat Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 179 [1928].

Diese Methoden arbeiten durchweg präparativ und sind daher, wenn auch zum Teil für die Fettanalyse genügend genau, so doch zeitraubend. Der Gedanke liegt nahe, mit Hilfe der auf titrimetrischem Wege durch die Jodzahl schneller zu ermittelnden ungesättigten Bestandteile die gesättigten als Differenz bis 100 zu berechnen. Dies geht aber nur dann, wenn erstere durch nur eine Säure vertreten sind, die in bekannter Weise mit Halogen reagiert. Liegt also z. B. in einem Gemisch nur Ölsäure oder nur Linolsäure vor, so ist dieser Weg bei einer die Substitution ausschließenden Jodzahl-Methode gangbar. Nun ist dieser Fall aber sehr selten. Die Fette kleinsten Jodzahls enthalten allerdings ganz überwiegend Ölsäure, und bei ihnen kann der Rückschluß auf Grund der wahren Jodzahl mit einiger Genauigkeit durchgeführt werden. Aber derartige Fette enthalten auch Linolsäure, wenn auch nur in kleinen oder kleinsten Mengen, die erst mit geeigneten Anreicherungsverfahren entdeckt werden. Ich habe früher kleine Abweichungen zwischen Jodzahl und Rhodanzahl bei den genannten Fetten auf Fehlerquellen der benützten Methoden zurückgeführt, komme aber nach neuerlicher genauester Prüfung zu dem Schluß, daß auch bei Fetten kleinsten Jodzahls Linolsäure vorhanden ist. Dies ließ sich präparativ z. B. bei der Kakaobutter erhärten. Armstrong, Allen und Moore¹⁸⁾ fanden auch im Palmkernfett etwa 1% Linolsäure. Über den Linolsäuregehalt der Fette werde ich später eingehend berichten.

Muß man also auch hier an den Gehalt an Linolsäure denken, die 4 Atome Halogen verbraucht, so wird der Rückschluß auf die gesättigten Bestandteile bei größeren Mengen von Linolsäure ganz unmöglich. Hier kann die Rhodanzahl weiterhelfen. Diese verdankt ihre Auffindung dem Bestreben, die ungesättigten Säuren der Fette auf Grund einer teilweisen Addition des Rhodans quantitativ nachzuweisen. Sie kann zu diesem Zweck in der Tat mit gutem Erfolg benützt werden. Hat man unter Zuhilfenahme von Jodzahl und Rhodanzahl in der früher beschriebenen Weise¹⁹⁾ die ungesättigten Säuren ermittelt, so läßt sich unschwer der Prozentgehalt der gesättigten Anteile errechnen. Nun braucht man aber dazu im Sinne nachstehender Untersuchungen nur die Rhodanzahl, ein weiterer Beweis für die Wichtigkeit dieser Fettkonstanten.

Rhodan reagiert mit einer der beiden Doppelbindungen der Linolsäure. Letztere unterscheidet sich von der Ölsäure nur durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen; die Molekulargewichte sind 282 und 284. Man kann also den durch die Rhodanzahl angegebenen Rhodanverbrauch bei einem Gemisch von Ölsäure und Linolsäure ohne großen Fehler auf einen ungesättigten Bestandteil beziehen, besonders wenn man einen Mittelwert der Molekulargewichte bzw. der theoretischen Rhodanzahl zugrunde legt. Dann errechnen sich die gesättigten Anteile als Differenz bis 100. Für die Glyceride sind die Rhodanzahlen: Ölsäuretriglycerid 86,06, Linolsäuretriglycerid 86,65. Der Mittelwert beträgt also 86,36. Bei natürlichen Fetten, die außer gesättigten Bestandteilen x nur Ölsäure und Linolsäure enthalten, wird die Differenz der Rhodanzahl bis 86,36 durch erstere verursacht. Es gilt also die Gleichung:

$$(86,36 - \text{gefundene Rh.-Z.}) : 86,36 - x : 100,$$

$$\text{demnach} \quad x = \frac{100}{86,36} \cdot (86,36 - \text{Rh.-Z.}) \\ = 100 - 1,158 \times \text{Rh.-Z.}$$

¹⁸⁾ Journ. chem. Ind. 44, 143 [1925].

¹⁹⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263 (35), 675 [1925].

Man braucht also nur die Rhodanzahl mit dem Faktor 1,158 zu multiplizieren und den erhaltenen Wert von 100 abzuziehen, um den Gehalt an gesättigten Glyceriden zu errechnen.

Hat man die freien Säuren, so sind folgende Rhodanzahlen zugrunde zu legen: Ölsäure 89,93, Linolsäure 90,57; das Mittel ist 90,25. Hieraus erhält man für den Prozentgehalt der gesättigten Säuren x nach der Gleichung

$$x = \frac{100}{90,25} \cdot (90,25 - \text{Rh.-Z.}) \\ = 100 - 1,108 \times \text{Rh.-Z.}$$

Allgemein kann diese Berechnung durchgeführt werden bei Fetten, deren ungesättigte Säuren die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen haben und mit Rhodan in gleicher Weise reagieren, also z. B. auch bei einem Gemisch von Ölsäure und Elaeostearinsäure (die nur mit einer von drei Doppelbindungen mit Rhodan reagiert²⁰⁾). Diese Methode ist von Steger und van Loon²¹⁾ bei der Bestimmung der gesättigten Anteile des Epheusamenöles und des Petersiliensamenöles mit Erfolg benützt worden; hier verursachte die Trennung über bestimmte Salze infolge der Gegenwart der 6,7-Ölsäure (Petroselinensäure) Schwierigkeiten.

Der Beweis der Richtigkeit dieser Berechnung wurde an einigen Beispielen erbracht, und zwar in der Weise, daß man die aus der Rhodanzahl errechneten Werte mit den Ergebnissen der präparativ bestimmten festen Säuren (es lagen in nachstehenden Beispielen keine bei Zimmertemperatur festen ungesättigten Bestandteile vor) verglich.

Mein Mitarbeiter, Dr. Keller, untersuchte ein kaltgeschlagenes Sesamöl der Harburger Ölwerke. Rhodanzahl: nach 12 Std. 75,58, 20 Std. 75,65, 36 Std. 75,71. Mittelwert abgerundet 75,7. Daraus berechnet sich mit Hilfe des oben angegebenen Faktors ein Gehalt an gesättigten Bestandteilen von 12,3%. Nun wurden die gesättigten Säuren nach zwei Methoden bestimmt:

a) Mit der Bleisalz-Alkoholmethode nach Twitchell.

6,1920 g Gesamtfettsäuren lieferten 0,7280 g feste Säuren, entsprechend 11,76%.

6,6290 g Gesamtfettsäuren lieferten 0,7625 g feste Säuren, entsprechend 11,51%.

b) Nach der Oxydationsmethode von Bertram.

9,9984 g Gesamtfettsäuren lieferten 1,2456 gesättigte Säuren, entsprechend 12,5%.

Letztgenannter Wert dürfte der genauere sein, trotzdem die Bleisalz-Fällung wiederholt wurde. Da das prozentuale Verhältnis von Glyceriden bzw. Fettsäuren in den Gemischen das gleiche ist (der kleine Gehalt von Unverseifbarem spielt praktisch keine Rolle), kann der aus der Rhodanzahl errechnete Wert als in einer für die Fettanalyse durchaus befriedigenden Art mit den präparativen Befunden übereinstimmend bezeichnet werden.

Weiter hat meine Mitarbeiterin, Frä. Dr. Lutenberg, folgende Vergleiche gezogen:

	Rh.-Z.	Prozent gesättigte Anteile errechnet aus der Rh.-Z.	bestimmt mit der Pb-Salz- Methode
Mandelöl	81,66	5,44	5,37
Sonnenblumenkernöl .	79,53	7,91	7,69
Mohnöl	78,69	8,88	8,12
Maisöl	77,10	10,72	10,00
Erdnußöl	72,38	16,19	15,84

²⁰⁾ H. P. Kaufmann u. E. Hansen-Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1390 [1926].

²¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 471 [1928].

Außerdem wurden die freien Säuren der gleichen Fette geprüft. Zur Verhinderung einer Umlagerung oder Oxydation wurde kalt verseift und in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet.

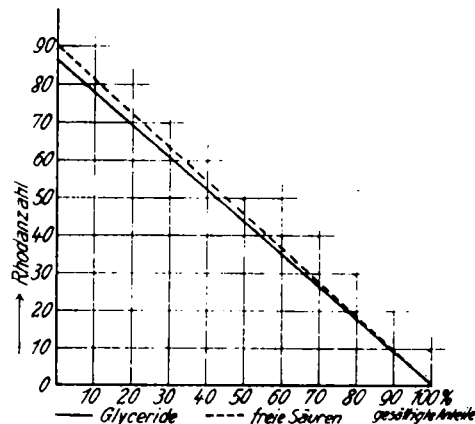
Fettsäuren aus	Rh.-Z.	Prozent gesättigte Anteile	
		errechnet aus der Rh.-Z.	bestimmt mit der Pb-Salz-Methode
Mandelöl	85,41	5,36	5,37
Sonnenblumenkernöl	83,78	7,17	7,69
Mohnöl	83,00	8,03	8,12
Maisöl	80,53	10,77	10,00
Erdnußöl	75,18	16,70	15,84

Eine Anzahl von Fetten, die nach bisheriger Kenntnis nur Ölsäure und Linolsäure (bei Holzöl Elaeostearinsäure) enthalten, ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bestimmung der gesättigten Anteile (x) aus der Rhodanzahl (Rh.-Z.).
 $x = 100 - 1,158 \times \text{Rh.-Z.}$

Fett	Rh.-Z.	„ gesättigte Anteile
Kokosnußfett	8,24	90,5
Palmkernfett	12,97	85,0
Babassufett	15,17	82,4
Milchfett	21,70	74,9
Kakaobutter	34,5	60,1
Hammeltalg	38,5	55,4
Rindertalg	39,4	54,4
Schweinefett	44,21	48,8
Erdnußöl	72,38	16,2
Sesamöl	75,7	12,0
Olivenöl	76,5	11,4
Maisöl	77,10	10,7
Holzöl	78,0	9,7
Mohnöl	78,7	8,9
Sonnenblumenkernöl	79,53	7,9
Mandelöl	81,66	5,4

Wir benützen zur schnellen Orientierung nachstehende graphische Darstellung.



Daß bei der Bestimmung der Rhodanzahl die Gefahr störender Substitutionsreaktionen weit geringer ist als bei der Jodzahlbestimmung, wurde an anderer Stelle schon auseinandergesetzt. Diese Tatsache ist auch für den vorliegenden Zweck von Belang. Cholesterin der tierischen Fette z. B. reagiert mit Rhodan nicht, liefert aber mit Brom die theoretische Jodzahl (Versuche meines Mitarbeiters Barich): 0,965 g Cholesterin wurden in 40 ccm reinstem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. 20 ccm dieser Lösung versetzte man mit 50 ccm n_{10} -Bromlösung in Methylalkohol-Natriumbromid. Nach 2 Std. davon 15 ccm zurücktitriert. Verbrauch 5,42 ccm n_{10} -Bromlösung. Jodzahl 66,5 (Theorie 65,68). 20 ccm der UrLösung mit 50 ccm Rhodanlösung zeigten auch nach 3 Tagen erst einen Verbrauch von 0,2 ccm n_{10} -Rhodanlösung an.

Die schnelle Kenntnis des Gehaltes an gesättigten Bestandteilen ist auch praktisch oft von Bedeutung, so z. B. in der Fetthärtung und bei der Verarbeitung von Fetten in der Kerzenindustrie. Die Rhodanzahl übertrifft hier im Sinne vorliegender Untersuchungen die Jodzahl.

[A. 173.]

Schlüpfriges Straßenpflaster.

Von Prof. Dr. E. KINDSCHER und Dr. O. SCHÖNEBERG.

Staatliches Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 23. August 1928.)

Die Schlüpfrigkeit der großstädtischen Fahrdämme beim Einsetzen leichter Regenfälle stellt, wie die Zahl der Verkehrsunfälle lehrt, ein ernstes Gefahrenmoment dar, dessen Beseitigung dringend erforderlich ist. Über die Ursache dieser Erscheinung ist in den letzten Jahren viel und heftig diskutiert worden, und es hat sich allmählich die Anschauung herausgebildet, daß diese Schlüpfrigkeit nicht in erster Linie der Art des Fahrdammbelages zuzuschreiben ist, sondern dadurch zustande kommt, daß sich eine auf der Straße festhaftende Schmutzschicht bei Zufuhr kleiner Wassermengen, wie dies bei Sprühregen oder beim Beginn leichter Regenfälle der Fall ist, in einen zähen, als Schmierschicht wirkenden Schlamm verwandelt. Diese Schmutzschicht lagert sowohl auf Asphaltbelag wie auch auf Holz- und Steinpflaster, macht sich aber naturgemäß nach dem Aufweichen bei fugenloser Straßendecke besonders unangenehm bemerkbar. Wird der Fahrdamm durch länger anhaltende, reichliche Regenfälle rein gewaschen, so ist die Gefahr für einige Zeit beseitigt. Wie nämlich G. Becker¹⁾ feststellte, gibt die nasse, jedoch sauber ge-

waschene Asphaltstraßendecke der Gummibereifung der Kraftfahrzeuge bei seitlichen Schubkräften fast denselben Halt wie die trockene Straßendecke. Das Schleudern der Automobile bei feuchtem Wetter ist daher nicht auf die Feuchtigkeit als solche, sondern auf das Vorhandensein der bereits erwähnten dünnen Schlammschicht auf der Straße zurückzuführen. Nach Angaben von W. Loewenthal²⁾ beträgt der Reibungskoeffizient zwischen Gummireifen und Fahrbahn auf trockenem Makadam 0,67, auf trockenem Asphalt 0,715; bei schlüpfriger Straßendecke sinkt sein Wert aber bis auf 0,17, ja unter besonders schlechten Bedingungen bis auf 0,06. Zu ähnlichen Versuchsergebnissen gelangte G. Becker. Es kann daher als sicher angenommen werden, daß nicht der nasse Asphaltbelag das Hauptgefahrenmoment darstellt, sondern daß die Schlüpfrigkeit durch die Schmutzschicht verursacht wird, die sich bei trockenem Wetter auf der Straßendecke ansammelt und bei beginnendem Regen zu dem gefährlichen Schlamm aufweicht.

Nach diesen Erkenntnissen erschien es nicht allzu schwierig, die Beseitigung der Mißstände zu bewerk-

¹⁾ Automobilreifen, Berlin 1927, Seite 65.

²⁾ Der Straßenbau 19, 245 [1928].