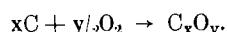


A. King¹⁶⁾ bestätigt wurde. Die Reaktionsgleichung hierfür lautet:



Während dieses Kohlenstoffperoxyd in der Hitze zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (s. o.) zerfällt, zersetzt es sich bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von Oxalsäure, die sich auf folgendem Wege nachweisen läßt:

20 g der feingepulverten Kohlenprobe (4900-Maschen-Sieb) werden bei gewöhnlicher Temperatur in Luft- oder Sauerstoffatmosphäre stehengelassen, mit destilliertem Wasser digeriert,

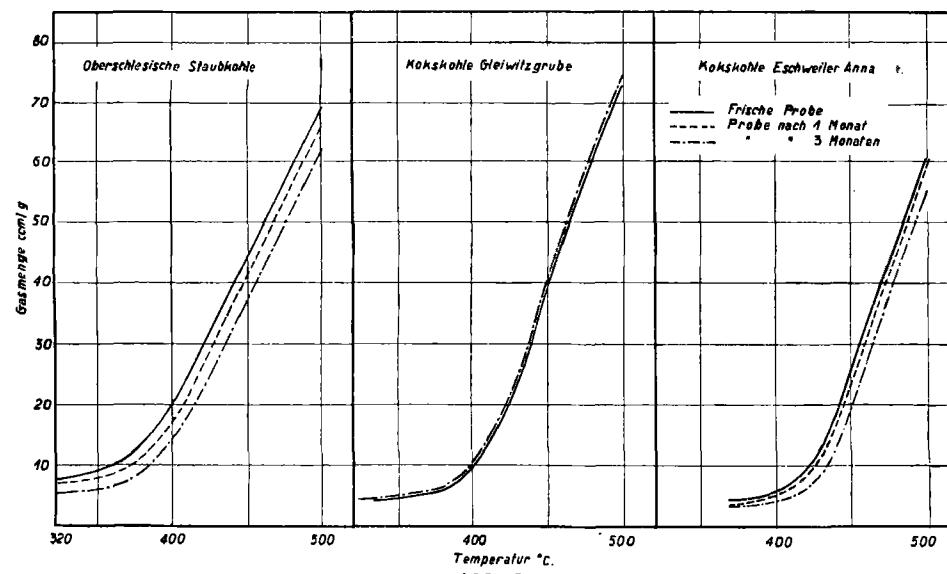


Abb. 3.

die Suspension wird erwärmt und darauf abfiltriert. Das erhaltene Filtrat wird nach Ansäuren mit Schwefelsäure heiß mit n-0,02 Permanganatlösung auf Rosafärbung titriert (1 cm³ n-0,02 KMnO₄-Lösung entspricht 1,26 mg C₂H₂O₄ · 2H₂O). Die Kohle bildet daraufhin nach ihrer Trocknung und Stehenlassen in Luft oder Sauerstoff erneut Oxalsäure. Für die Eschweiler Kokskohle Anna wurden z. B. ein Permanganatverbrauch von 0,34 cm³ (n-0,02) entsprechend einer Bildung von 0,43 mg Oxal-

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 842.

säure (C₂H₂O₄ · 2H₂O) je Gramm Kohle festgestellt, nach Trocknung und weiterer 24stündiger Einwirkung von Sauerstoff bei +20° daraufhin ein nochmaliger Verbrauch von 0,38 cm³ n-0,02 Permanganatlösung.

Zum Nachweis, daß hierbei tatsächlich Oxalsäure abgespalten wird, wurde eine größere Menge der gleichen Kohle (100 g) ebenfalls mit Wasser extrahiert, die Lösung nach Neutralisieren mit Kalilauge eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und nach Zugabe von Strontiumchlorid die Bildung von Strontiumoxalat mikrochemisch nachgewiesen.

Über die Zusammenhänge zwischen dem Alterungsvermögen verschiedener Kohlen und der Fähigkeit, Kohlenstoffperoxyd zu bilden, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Zusammenfassung:

Es wurde eine einfache Methode ausgearbeitet, die gestattet, die Neigung der einzelnen Kohlen zur Sauerstoffaufnahme bei gewöhnlicher Temperatur vergleichsweise messend zu verfolgen. Man erhält so Anhaltswerte für die Alterungsgeschwindigkeit der Kohlen. Bei 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde je 20 g Kohle (4900-Maschen-Sieb) eine Sauerstoffaufnahme von 0,5 bis 21 cm³ festgestellt, nach zwei Monaten von 17 bis 112 cm³.

Ferner wurde der Einfluß der Alterung verschiedener Kohlen in bezug auf ihr Erweichungsver-

halten, Backvermögen und den Entgasungsverlauf festgestellt. Es zeigte sich, daß je stärker eine Kohle Luftsauerstoff aufnimmt, in um so größerem Maße sich die Entgasungsausbeute vermindert. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt zumindest teilweise als Chemosorption, wobei ein Kohlenstoffperoxyd gebildet wird, das in Gegenwart von Wasser als Oxalsäure abgespalten wird.

[A. 129.]

Über Phenole als Antioxygene in trocknenden Ölen.

Von Prof. Dr. R. S. HILPERT und Dr.-Ing. CL. NIEHAUS.

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig.)

(Eingeg. 8. Januar 1934.)

Seitdem Wo. u. Wi. Ostwald 1909¹⁾ auf die Möglichkeit hingewiesen haben, durch Zusätze das Altern von Linoleum und anderen in ständiger Umwandlung begriffenen ungesättigten Systemen zu hemmen oder zu verhindern, ist die Frage der negativen Katalyse häufig bearbeitet worden. Sie hat auch bereits weitgehende praktische Bedeutung gewonnen, indem die Oxydation und Verharzung von Treib- und Transformatorenöl durch Zusätze von Hydrochinon und anderen Phenolen verhindert werden. Die hemmende Wirkung macht sich auch da geltend, wo ein Vorgang durch einen Katalysator beschleunigt wird. Für diesen Fall wählt Wieland²⁾ die Bezeichnung Paralysatoren. Die wirkliche Rolle dieser Stoffe ist in fast allen Fällen noch ungeklärt.

Moureau und Dufraisse³⁾ nehmen entsprechend den Anschauungen von Engler zunächst die Bildung eines aktiven Oxydes an, A + O₂ = A(O₂), das die Hälfte seines Sauerstoffs

auf das Phenol B überträgt A(O₂) + B = A(O) + B(O). Diese beiden Oxyde reagieren dann miteinander unter Bildung von molekularem Sauerstoff und unter Regeneration der Ausgangsstoffe. Dupont und Allard⁴⁾ haben sehr genaue Messungen über die Sauerstoffaufnahme von Abietinsäure und ihre Beeinflussung durch positive und negative Katalysatoren angestellt. Auch sie kommen zur Annahme, daß spontan ein Katalysator entsteht, wobei der Zusatz von abietinsaurem Kobalt beschleunigend wirkt. Dieser positive Katalysator bildet dann mit dem negativen Katalysator, z. B. Hydrochinon, eine chemische Verbindung und wird dadurch unwirksam gemacht. Der hemmende Effekt tritt hauptsächlich in der Induktionsperiode auf; er ist viel geringer bei Systemen, die sich in voller Reaktion befinden. Dasselbe stellen auch Wagner und Brier⁵⁾ bei Leinöl fest. Bei der großen praktischen Wichtigkeit der trocknenden Öle hat man auch für sie die Anwendung der negativen Katalyse vorgeschlagen. So benutzt Oppenheimer⁶⁾ die Phenole, um unerwünschte Folgeerscheinungen bei zu raschem Trocknen von Holzöl zu vermeiden. Scheiber⁷⁾ hat dann weiter-

¹⁾ D. R. P. 239 289 (1908), 249 955 (1909).

²⁾ Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, München 1933, S. 14.

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 174, 258 [1922]; 175, 127 [1922].

⁴⁾ Bull. soc. chim. France 47, 1216 [1930].

⁵⁾ Ind. Engin. Chem. 23, 40, 662 [1931].

⁶⁾ Farbe u. Lack 1926, 28.

⁷⁾ Ebenda 1927, 26 u. 600.

gehend noch auf die Möglichkeit hingewiesen, die Alterungserscheinungen der Anstrichfilme durch Phenolzusätze zu verhüten oder wenigstens hinauszuschieben.

Bei allen diesen Arbeiten hat man wesentlich nur die Veränderung der zu oxydierenden Stoffe verfolgt. Dagegen fehlt jede Kenntnis von dem Verhalten der Phenole selbst.

Wir haben daher zunächst eine leicht ausführbare Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung ausgearbeitet⁸⁾ und dann die Untersuchungen über das Verhalten der Phenole bei autokatalytischen Prozessen begonnen. Die vorliegende Arbeit betrifft das Verhalten der Phenole bei der Oxydation von Leinöl und Holzöl. Die chemischen Eigenschaften dieser beiden Öle sind sehr verschieden. Holzöl ist verhältnismäßig einheitlich — es besteht zu 75—78% aus dem Glycerid der Eläostearinsäure —, während Leinöl eine Reihe verschiedener Fettsäureglyceride enthält. Auch während des Trocknens ist das Verhalten beider Öle verschieden. Leinöl nimmt bis zum Trockenpunkt etwa 15% seines Gewichtes an Sauerstoff auf, Holzöl nur 1—2%. Aus dieser und auch anderen Tatsachen hat man bisher den Schluß gezogen, daß trocknendes Leinöl viel aktiver sei als trocknendes Holzöl. Die chemischen Reaktionen, die sich in beiden Fällen abspielen, sind aber noch ungeklärt.

Unsere Versuche führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Phenole nicht etwa als negative Katalysatoren im Gegensatz zu den Sikkativen als positiven Katalysatoren wirken, sondern daß sie während des Trocknungsprozesses aus den Ölen mehr oder weniger rasch verschwinden, und daß wahrscheinlich zwischen beiden Vorgängen eine enge Beziehung besteht. Auf welchen chemischen Veränderungen dies Verschwinden beruht, haben wir noch nicht festgestellt, da das Aufinden der Reaktionsprodukte naturgemäß auf große experimentelle Schwierigkeiten stößt. Wahrscheinlich findet aber eine Oxydation statt, und diese Auffassung ist auch den weiteren Ausführungen zugrunde gelegt.

Bei der Anordnung unserer Versuche haben wir möglichst die Verhältnisse des trocknenden Anstrichs nachgeahmt, indem die mit Phenol vermischten Öle in dünner Schicht der Luft ausgesetzt wurden. Nach Abschluß des Versuches wurden dann die Phenole im Rückstand quantitativ bestimmt. Der Verlust durch Verdampfen war hierbei, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, so gering, daß die Ergebnisse durch ihn nicht wesentlich beeinflußt wurden. Nicht nur chemisch, sondern auch rein äußerlich bieten die Vorgänge beim Eintrocknen der Öle ein kompliziertes Phänomen, das aus einer Reihe aufeinanderfolgender Phasen besteht. Wir haben uns hier beschränkt und geben für den Beginn der Trocknung den Zeitpunkt an, bei dem der Ölfilm so fest geworden ist, daß man über ihn einen Glasstab ziehen kann, ohne ihn dabei zu zerstören.

Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse ist auf der Abszisse die Versuchsdauer in Stunden aufgetragen, auf der Ordinate der Phenolgehalt in Prozent der ursprünglich zugesetzten Menge, die, wenn nicht anders bemerkt, stets 5% des Öles betragen hat. Der Eintritt der Trocknung ist durch einen senkrechten Pfeil gekennzeichnet. Wegen seiner leichteren Bestimmbarkeit wurden die orientierenden Versuche mit Thymol durchgeführt. Der Zusatz von 5% Thymol zu Leinöl oder Holzöl (Abb. 1) verlängerte die Trockenzeiten ganz außerordentlich, bei Leinöl von 100 auf 600, bei Holzöl von 24 auf 450 h. Der Thymolgehalt fiel gleichzeitig langsam in drei deutlich erkennbaren Phasen, so daß nach

15 Tagen in Leinöl noch 33%, in Holzöl 44% der Ausgangsmenge vorhanden waren. Der Zusatz von 0,1% Kobalt als Resinat änderte das Bild vollständig. Die Trocknungszeit wurde auf 23 bzw. 30 h verkürzt.

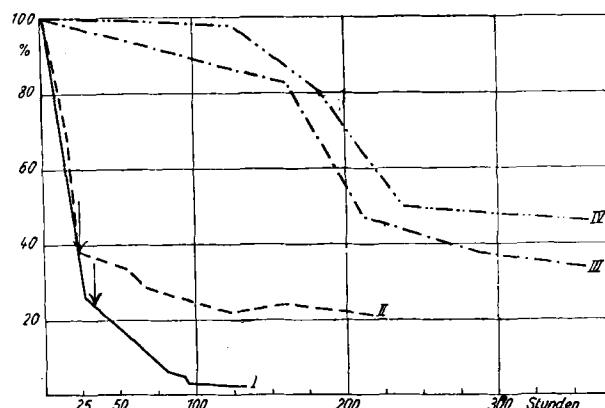


Abb. 1. 5% Thymol in: I Leinöl 0,1% Co, II Holzöl 0,1% Co, III Leinöl ohne, IV Holzöl ohne.

Gleichzeitig nahm der Gehalt an Thymol rasch ab, so daß es in Leinöl nach etwa 100 h fast verschwunden war, während in Holzöl etwa 22% der ursprünglichen Menge zurückblieben und innerhalb der Versuchsdauer nicht mehr

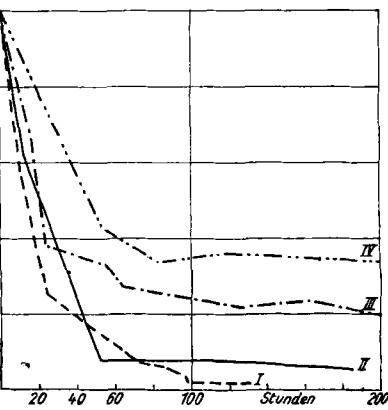


Abb. 2. 5% Thymol in: I Leinöl 0,1% Co, II Leinöl 0,5% Pb 0,1% Mn, III Holzöl 0,1% Co, IV Holzöl 0,5% Pb 0,1% Mn.

beeinflußt wurde.

Auffallend ist der Reaktionsverlauf bei wechselnden Mengen von Thymol (Abb. 3). Während der Zusatz von 1% schon nach 12 h nicht mehr nachgewiesen werden konnte, waren nach 24 h ein kleiner Rest von 2,5% und bei Zusatz von 5% Thymol nach der gleichen Zeit noch 25% der ursprünglichen Menge vorhanden. Bezogen auf gleiche Ölmenge (0,15 g) waren in der Anfangsperiode nach 6 und 12 h die absoluten Verluste an Thymol bei 2,5% Ausgangsgehalt an Thymol mit 2 mg und 4 mg sogar höher als bei der 5%igen Lösung, die in den gleichen Zeiten 1,8 und 3,4 mg verlor. Wenn man auch diese Differenz auf Versuchsfehler zurückführt, so bleibt doch die Tatsache bestehen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration des Thymols abhängig

⁸⁾ Hilpert u. Gille, diese Ztschr. 46, 326 [1933].

ist. Diese auffällige Erscheinung erinnert an Beobachtungen, welche bei der Vergärung von Alkohol und Acetaldehyd auf Essigsäure gemacht worden sind⁹⁾ und vielleicht auf ähnlicher Grundlage beruhen. Am nächsten liegt wohl die Annahme eines aktiven Oxydes, das in begrenzter Menge oder mit begrenzter Geschwindigkeit entsteht. Seine Bildung ist auf die Anfangsphase der Oxydation beschränkt, so daß die Mengen an Thymol, welche nach Ablauf dieser Phase vorhanden sind, langsamer oder nicht mehr oxydiert werden. Der Einfluß der Oberfläche oder verschiedene Viscosität können hierbei wohl außer Betracht bleiben, da in anderen Fällen noch raschere Reaktionen festgestellt worden sind.

Allen Versuchen zur Aufklärung dieser Frage steht die Tatsache hinderlich im Wege, daß Zusätze in die trocknende Ölschicht nicht möglich sind; man ist daher darauf angewiesen, die Öle als Flüssigkeit im Glas vorzubehandeln und dann aufzustreichen. Zu diesem Zweck wurde zunächst Leinöl mit 0,1% Kobalt oxydiert (Durchleiten von Sauerstoff bei Zimmertemperatur), wobei die Jodzahl von 173 auf 130 fiel. Trotz dieser weitgehenden Oxydation war die Wirkung auf Thymol fast gleich geblieben, also auch die Bedingungen für die Bildung des aktiven Oxyds, dessen Zerstörung erst in einer späteren Phase erfolgt. Erst als dann die Oxydation mit Luft längere Zeit bei 260° vorgenommen wurde, wobei die Jodzahl auf 124 sank, wurde auch die Aktivität gegenüber Thymol viel geringer (Abb. 4).

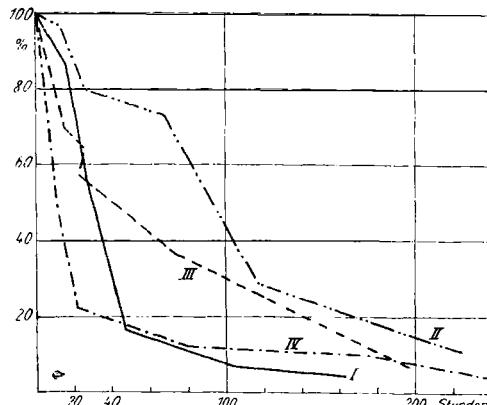


Abb. 4. 5% Thymol in: I kalt geblasenem Leinöl, II heiß geblasenem Leinöl, III Leinöl-Standöl, IV Holzöl-Standöl.

Beim Erhitzen werden Holzöl und Leinöl polymerisiert (Standöle), was sich im starken Herabgehen der Jodzahl ausdrückt. Bei Holzöl darf wegen seiner großen Neigung zum Gelatinieren die Erhitzung nur kurze Zeit dauern. Als die so vorbehandelten Öle wieder mit 5% Thymol auf gleiche Art der Luft exponiert wurden, zeigte sich bei Leinöl, wie auch erwartet werden konnte, eine Verminderung der Wirkung, bei Holzöl aber umgekehrt eine Verstärkung (Abb. 4). Aus der Jodzahl als Maß für den ungesättigten Charakter lassen sich also keine allgemeinen Schlüsse auf die Aktivität ziehen.

Das einfache Phenol beeinflußt die Trocknung der Öle kaum. Damit steht jedenfalls in Zusammenhang, daß es mit großer Geschwindigkeit abgebaut wird. Zusatz von Kobaltnoleat und Voroxydation der Öle hatten hier einen ganz anderen Einfluß als bei Thymol. Nach den bisherigen Versuchen wirkt Kobaltsikkativ verlangsamt und nicht beschleunigend, und bei Leinöl wirkte die Voroxydation in der Kälte bei Gegenwart von Kobalt eher beschleunigend und nicht verlangsamt, wie das beim Thymol der Fall war (Abb. 5).

⁹⁾ Wieland, I. c., S. 27 ff.

Die auffälligsten Unterschiede trafen wir aber bei den Naphtholen. β -Naphthol zeigte in Leinöl weitgehende Ähnlichkeit mit Thymol, große Resistenz verbunden mit

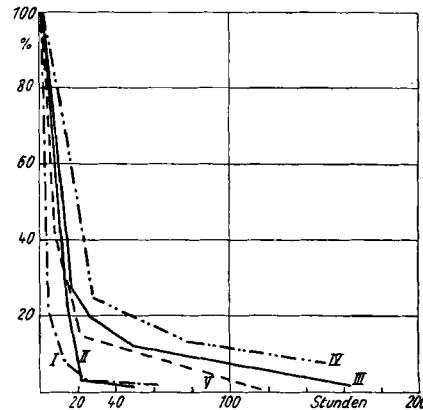


Abb. 5. 5% Phenol in: I Leinöl ohne Co, II Holzöl ohne Co, III Leinöl mit Co, IV Holzöl mit Co, V kalt geblasenes Leinöl mit Co.

verlängerter Trocknungsdauer, auf Zusatz von Kobaltnoleat raschen Abbau und gleichzeitig Beschleunigung der Trocknung (Abb. 6). In Holzöl war der Angriff ohne

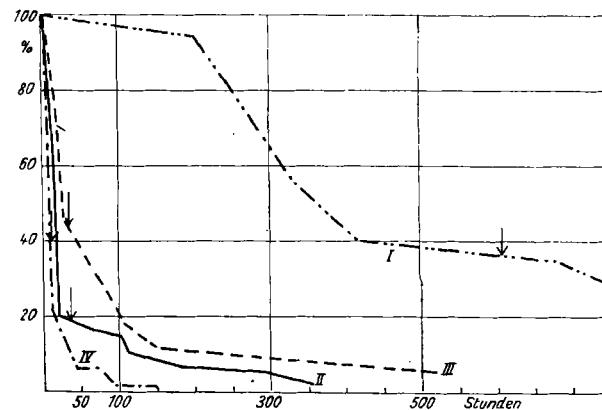


Abb. 6. 5% β -Naphthol in: I Leinöl ohne Co, II Leinöl mit Co, III Holzöl ohne Co, IV Holzöl mit Co.

wie mit Kobaltnoleat schneller als in Leinöl. Am schärfsten tritt aber der Gegensatz bei α -Naphthol hervor, das als einziges unter den von uns untersuchten Phenolen sogar dem kobalthaltigen Leinöl widerstand, während es in Holzöl so rasch angegriffen wurde, daß es nach 24 h nicht mehr nachweisbar war. Die Einführung von Chlor in Nachbarstellung zur OH-Gruppe setzte die Widerstandsfähigkeit des α -Naphthols gegen Leinöl sofort

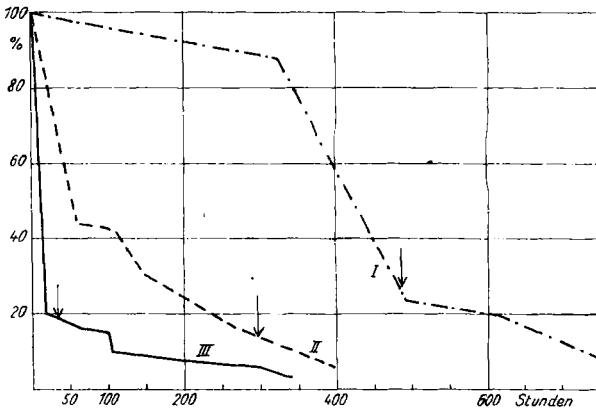


Abb. 7. Leinöl 0,1% Co mit: I 5% α -Naphthol, II 5% 2-Cl-1-Naphthol, III 5% β -Naphthol.

herab (Abb. 7). Alle naphtholhaltigen Öle nehmen an der Luft eine tiefrote Färbung an, die noch untersucht werden soll.

Zur Vervollständigung berichten wir noch über das Verhalten von o- und m-Kresol in kobalthaltigem Leinöl, von denen das erstere am raschesten von allen Phenolen abgebaut wird, während das letztere viel widerstandsfähiger ist (Abb. 8).

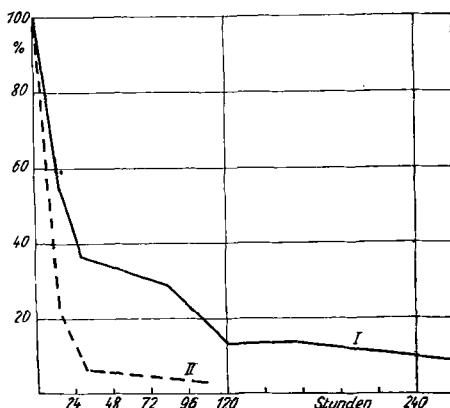


Abb. 8. Leinöl 0,1% Co mit: I 5% m-Kresol, II 5% o-Kresol.

Leider war es uns noch nicht möglich, den Kreis unserer Untersuchungen auf andere Phenole zu erweitern, da für diese noch keine Bestimmungsmethoden ausgearbeitet sind. Insbesondere fehlt das Hydrochinon, das als Antioxygen unter den Phenolen vielleicht die stärkste Wirkung hat. Aber auch die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Trocknung der Öle und die Einwirkung der positiven Katalysatoren nicht durch ein einheitliches Reaktionsschema erfaßt werden können. Der Grund liegt nicht allein in der komplizierten Zusammensetzung der technischen Öle, welche die Untersuchung und die wissenschaftliche Verwertung der Ergebnisse erschwert. Denn manche Erscheinungen sind bei Leinöl und Holzöl ganz analog, wie z. B. die drei Phasen, die bei allen langsam trocknenden Gemischen auftreten und deutlich zeigen, daß die Hauptmenge der aktiven Oxyde erst nach einer Induktionsperiode vorhanden ist. Eine Tatsache geht aus unseren Beobachtungen sicher hervor, daß die aktiven Oxyde auf die verschiedenen Phenole spezifisch wirken. Es gibt keine allgemeine geringere oder größere Aktivität, sie wechselt von Fall zu Fall. Auch dem gleichen Phenol gegenüber ist die Wirkung in den einzelnen Phasen des Oxydationsvorganges verschieden. Die Tatsache, daß bei den meisten Phenolen gewisse Mengen den Eintritt der Trocknung überdauern und in einzelnen Fällen fast konstant bleiben, beweist, daß Menge oder Regenerationsfähigkeit der spezifisch wirkenden Oxyde begrenzt sind und erloschen können, ohne daß die Gesamtaktivität erschöpft ist.

Auch für das biologische Verhalten der Phenole kann man aus diesen Tatsachen Folgerungen ziehen. Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß Lipoidlöslichkeit in vielen Fällen Voraussetzung für den bakteriziden Effekt ist. Man kann also auch annehmen, daß sich die Wechselwirkung mit dem Organismus wenigstens zum Teil in der Lipoidphase abspielt; und daß in Ölen die Phenole sehr empfindlich sind, haben die Ergebnisse dieser Untersuchung gezeigt¹⁰⁾. Die eigentliche Ursache des bakteriziden Effekts ist bisher unbekannt. Nimmt man an, daß die Phenole in der Zelle als Antioxygene wirken, so werden sie in ihr auch dem Angriff der aktiven Oxyde bzw. der entsprechenden Fermente ausgesetzt und um so wirksamer sein, je langsamer sie abgebaut werden. Hier wird sich die spezifische Empfindlichkeit der verschiedenen Phenole ebenso bemerkbar machen wie in den trocknenden Ölen. Dem ent-

¹⁰⁾ In wässriger Lösung sind die Phenole nach den bisherigen Ergebnissen viel resistenter. Hierüber soll später berichtet werden.

spricht die bekannte Tatsache, daß es kein Phenol gibt, das gleichmäßig auf alle Bakterienarten wirkt. Die bakterizide Wirkung steigt durch Einführung von Alkylgruppen, die gleichzeitig auch die Resistenz in Ölen mit oxydierender Wirkung erhöht. Bei systematischer Durcharbeitung hat man Halogen-derivate aufgefunden, welche spezifisch nur bestimmte Bakterienarten abtöten¹¹⁾. Diese Tatsache ist jetzt ebenso verständlich wie die andere, daß Giftigkeit und Keimtötungsvermögen keineswegs parallel gehen. Bisher führte man diese spezifische Wirkung nur auf Verschiedenheiten der Absorptions- und Diffusionsvorgänge zurück, die beide nur den Weg in das Innere der Zelle betreffen, aber für die eigentliche Ursache der Abtötung keine Erklärung geben können.

Experimentelles.

A u s g a n g s m a t e r i a l: Leinöl und Holzöl waren von handelsüblicher Qualität. Das polymerisierte Leinöl (Standöl) stammte aus einem großen Ansatz einer Lackfabrik und war durch Erhitzen von Leinöl auf 300° unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure während etwa 20 h hergestellt worden. Holzölstandöl wurde von uns durch schnelles Erhitzen von 1 kg Holzöl auf 290° hergestellt. Zur Darstellung von oxydiertem Leinöl wurden 500 g Leinöl auf 100° erhitzt, worauf ein mäßiger Luftstrom hindurchgesaugt wurde. Da die Reaktion exotherm ist, genügte ein ganz klein gestellter Brenner, um die Temperatur auf 100° konstant zu halten. Dann wurde in zwei weiteren Stufen bei höheren Temperaturen bis 200° erhitzt. Zum Schluß hatte das geblasene Leinöl eine tief braunrote Farbe.

Zur Oxydation bei Zimmertemperatur wurde das mit 0,1% Co versetzte Leinöl 24 h bei Zimmertemperatur mit einem mäßigen Sauerstoffstrom behandelt. Die Jodzahl fiel dabei von 170 auf 138, die Viscosität stieg bedeutend an.

Kennziffern der trocknenden Öle.

	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl (Wijs)	Viscosität (Englergrade)	Brechungs- exponent $n_{12^\circ} D$
a) Leinöl	186,5	177,6	2,85	$t = 50^\circ$ 1,4785
b) Leinöl-Standöl .	190,2	105,5	27,08	$t = 90^\circ$ 1,4875
c) Heiß geblasenes Leinöl	—	128,0	9,50	$t = 90^\circ$ 1,4858
d) Kalt geblasenes Leinöl	—	138,0	—	—
e) Holzöl	187,5	168,0	11,27	$t = 50^\circ$ 1,5168
f) Holzöl-Standöl .	185,7	129,0	24,11	$t = 95^\circ$ 1,5090

S i k k a t i v e. Neben einem aus Kolophonium und (2) Kobaltoxyden durch Schmelzen bei 250—280° hergestellten Resinat wurden die folgenden Trockenstoffe der Fa. Wilhelm, Taucha, verwandt:

Geschmolzenes Kobaltresinat, Kobaltgehalt 1,4%,
" Manganresinat, Mangangehalt 2,5%,
" Bleiresinat Bleigehalt 12,9%.

V e r s u c h s a n o r d n u n g. Wegen der nachfolgenden Phenolbestimmung bedienten wir uns kleiner Weißblechstreifen, in der Größe 8,8×1,9 cm, auf welche die Ölprobe möglichst gleichmäßig aufgetragen wurde. Es war hierbei unvermeidlich, daß das Öl, entsprechend den Unebenheiten der Blechstreifen, sich an einzelnen Stellen zu dickeren Schichten zusammenzog. Ebenso wenig war es möglich, jedesmal genau die gleiche Menge abzuwägen. Die angewandte Substanzmenge schwankte zwischen 0,15 bis 0,2 g. Trotzdem also die Bedingung ganz gleicher Mengen und Oberflächen nicht erfüllt werden konnte, traten starke Abweichungen nicht auf. Das geht deutlich aus den Diagrammen hervor, in denen die Ergebnisse der Bestimmungen abschließlich durch gerade Linien verbunden sind. Die Blechstreifen wurden dann ohne Vorsichtsmaßregeln auf einem Tisch der Luft ausgesetzt, doch wurde direktes Sonnenlicht vermieden.

¹¹⁾ Fränkel, Arzneimittelsynthese, Berlin 1921, S. 530 ff.

Zur Bestimmung des Phenols wurde die Blechprobe mit 40 cm³ 1%iger alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, die Seifenlösung nach Entfernung des Blechs mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Wasserdampf destilliert, bis etwa 1000 cm³ übergegangen waren. Im Destillat wurden die Phenole nach den von Hilpert und Gille angegebenen Vorschriften colorimetrisch bestimmt, wobei man je nach ihrer Menge 5—50 cm³ nehmen muß.

Als Beispiel einer Versuchsreihe geben wir die folgenden Zahlen¹²⁾:

Leinöl, 0,1% Kobalt (Resinat), 5% Thymol.

Zeit in h	Angew. Subst.	Th y m o l			%
		Berechnet	Gefunden		
0	0,1276 g	6,38 mg	6,30 mg	98,8	
6	0,1933 g	9,66 mg	7,20 mg	74,5	
12	0,1654 g	8,27 mg	4,56 mg	55,1	
24	0,1266 g	6,33 mg	1,62 mg	25,6	
72	0,1966 g	9,88 mg	0,78 mg	7,9	
126	0,1580 g	7,90 mg	0,16 mg	2,0	

Leinöl, 5% Phenol.

Zeit in h	Angew. Subst.	Ph e n o l			%
		Berechnet	Gefunden		
0	0,2085 g	10,43 mg	10,50 mg	100	
6	0,1462 g	7,31 mg	1,50 mg	20,5	
25	0,1353 g	6,77 mg	0,18 mg	2,6	
50	0,1408 g	7,04 mg	0,12 mg	1,7	

¹²⁾ Die Zahlenangaben werden vollständig in der Diss. Cl. Niehaus abgedruckt werden.

Zeit in h	Holzöl, 5% β -Naphthol.			
	Angew. Subst.	Berechnet	Gefunden	%
0	0,1539 g	7,69 mg	7,58 mg	99
24	0,2169 g	10,85 mg	5,30 mg	48,9
140	0,1960 g	9,80 mg	1,35 mg	13,8
519	0,1362 g	6,81 mg	0,40 mg	5,9

Den Einfluß der Verdunstung ersieht man aus folgenden Beispielen:

1. 2,645 mg Thymol wurden in einem Porzellanschiffchen mit einigen Tropfen Alkohol gelöst und in einem Glasrohr einem mäßigen Luftstrom ausgesetzt, der zur Absorption des Thymoldampfes durch mit Natronlauge befeuchtete Glaswolle geleitet wurde. Angew. 2,64 mg Thymol. Versuchsdauer 41 h bei 21°. Gef. in der Vorlage 2,4 mg Thymol, im Rückstand 0,192 mg. Also insgesamt 2,59 mg.

2. 0,138 g mit Sikkativ versetztes Holzöl-Standöl, enthaltend 6,9 mg Thymol, wurden auf einem Weißblechstreifen im Glasrohr unter Durchleiten von Luft aufgetrocknet. Dauer 52 h. Aus der Luft absorbiert 0,36 mg = 5,2%, im Rückstand 2,04 mg Thymol, insgesamt 2,4 mg Thymol.

3. Angew. 0,2108 g Leinölstandöl mit 0,1% Kobaltnonoleat, enthaltend 10,54 mg Thymol, wurden auf ein Weißblech vom Format 88×19 mm aufgetragen. Versuchsdauer betrug 11 h, Temperatur 24°. In der Natronlauge konnte Thymol nur noch qualitativ nachgewiesen werden. Der Rückstand wurde verseift, er enthielt 2,65 mg Thymol, d. h. 25,1%.

Der Verdunstungsverlust des Thymols beim Trocknen betrug demnach maximal etwa 5%, war also gegen den gesamten Verlust gering. [A. 3.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Colorimetrische Bestimmung von Blei und Kupfer mit Dithizon.

Von Dr. HELLMUT FISCHER und GRETE LEOPOLDI, Berlin-Siemensstadt. (Eingeg. 12. Dezember 1933.)

Das Dithizon (Diphenylthiocarbazon) hat bisher in der qualitativen Analyse als Reagens auf verschiedene Schwermetalle, z. B. Blei, Kupfer, Silber, Cadmium usw., Verwendung gefunden, welche damit noch in Spuren spezifisch nachgewiesen werden können¹⁾. Inzwischen konnten mit Hilfe des Dithizons auch Methoden zur quantitativen Bestimmung von Schwermetallen, zunächst von Blei und Kupfer, ausgearbeitet werden, über die im folgenden berichtet werden soll.

1. Bleibestimmung.

Der qualitative Nachweis des Bleis mit Dithizon ist bekanntlich nicht nur außerordentlich empfindlich, sondern bei Ausführung in Gegenwart von Kaliumcyanid auch sehr spezifisch. Außer der Ziegelrot-Färbung, wie sie beim Schütteln der grünen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff mit einer Blei und KCN enthaltenden Lösung sofort auftritt, kann ein Farbumschlag nur durch Wismut (Orangerot), einwertiges Thallium und zweiwertiges Zinn (Karminrot) hervorgerufen werden. Der Nachweis von Blei ist trotzdem noch neben Wismut möglich, da selbst kleine Pb-Mengen (2,5 γ) noch vor dem Wismut reagieren. Zinn und Thallium können vor Ausführung des Nachweises in eine indifferente, höhere Wertigkeitsstufe übergeführt werden.

Die quantitative Bestimmung besteht im Prinzip in einer Extraktion des vorhandenen Bleis mit der grünen Lösung von Dithizon im CCl_4 und Entfernung des Reagensüberschusses durch Waschen der gebildeten roten Bleilösung mit 1%iger KCN-Lösung. Durch anschließendes Waschen mit Mineralsäure schlägt das Rot in eine Grünfärbung um, die nunmehr colorimetriert wird.

¹⁾ Vgl. H. Fischer, diese Ztschr. 42, 1025 [1929]; 46, 442 [1932]; Mikrochemie 8, 325 [1930].

Bei den Untersuchungen wurde das Keilcolorimeter von Hellige-Authenrieth benutzt. Selbstverständlich ist auch jedes andere Colorimeter verwendbar. Für die Durchführung der Bleibestimmung ist im einzelnen folgendes zu beachten:

Reagenslösung: Etwa 6 mg Dithizon auf 100 cm³ CCl_4 . Man bereitet zweckmäßig zunächst eine stärkere Lösung (z. B. 20 mg auf 100 cm³ CCl_4), die noch von einem im handelsüblichen Dithizon enthaltenen, gelb gefärbten Oxydationsprodukt gereinigt werden muß. Dies geschieht durch Schütteln mit sehr verdünnter NH_3 -Lösung (1 Teil konz. NH_3 -Lösung auf 200 Teile H_2O), wobei alles Dithizon in die wäßrige Phase übergeht, während das gelbe Oxydationsprodukt im CCl_4 zurückbleibt. Die wäßrige Lösung wird nach dem Abtrennen vom CCl_4 im Scheidetrichter erneut mit reinem CCl_4 unterschichtet, angesäuert und sogleich geschüttelt. Die mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschene Dithizonlösung im CCl_4 ist nunmehr rein und kann unter einer Schicht schwefliger Säure in einer braunen Vorratsflasche im Dunkeln aufbewahrt werden. Sie ist unter diesen Bedingungen monatelang haltbar. Vor Gebrauch wird ein zur Analyse notwendiges Quantum nach Abtrennung von der schwefligen Säure und Waschen mit destilliertem Wasser auf das etwa dreifache Volumen mit CCl_4 verdünnt.

Reinheit der übrigen Chemikalien: Sie müssen selbstverständlich frei von Pb²⁺, Sn²⁺, Tl⁺ und Bi³⁺ sein. Bei Bestimmung sehr kleiner Pb-Mengen (unter 20 γ) verwendet man zweckmäßig doppelt destilliertes Wasser. Oxydierende Stoffe sind, auch in Spuren, möglichst zu vermeiden. Sie ergeben beim Ausschütteln in Gegenwart von KCN eine störende Gelbstoff-Braunfärbung des CCl_4 . Sind Spuren unvermeidlich, so kann die Bestimmung in Gegenwart von Hydroxylaminchlorid (etwa 0,1—0,2 g festes Salz) ohne Beeinträchtigung ausgeführt werden.

Ausführung der Bestimmung: Die bleihaltige Lösung wird mit verd. NH_3 -Lösung versetzt. Der zu bestimmende Pb-Gehalt kann etwa zwischen 6 und 120 γ liegen. Besteht die Möglichkeit, daß bei der vorhandenen geringen Alkalität bereits