

bestätigt. Die Einwirkung von Brom oder Jod auf die ungesättigte Verbindung zeigt nämlich, daß pro Germaniumatom 1,33 Atome Halogen angelagert werden. Diese dem Faktor  $\frac{8}{6}$  entsprechende Zahl beweist, daß es sich um eine offene Kette handeln muß, und daß bei der Bromierung oder Jodierung ein gesättigter Abkömmling des Germaniumhexans  $C_6H_{14}$  entsteht, dem die Zusammensetzung  $Ge_6(C_6H_5)_8Br_8$  zukommt. Betreffs weiterer organischer Verbindungen sei auf die Originalabhandlungen verwiesen. Nicht unerwähnt möge bleiben, daß wir in Gemeinschaft mit W. Collier (Robert Koch-Institut) eine große Zahl von organischen Germaniumverbindungen in therapeutischer Hinsicht, insbesondere auch auf ihre Wirksamkeit gegen

Carcinom geprüft haben. Klare Erfolge sind hierbei leider noch nicht zutage getreten.

Wenn man zum Schluß das gewonnene experimentelle Material überblickt, so ergibt sich für die Chemie des Germaniums in kurzen Worten folgendes Bild: Das Element schließt sich, seiner Stellung im Periodischen System entsprechend, ebenso an das Silicium wie an das Zinn an. Darüber hinaus entwickelt es aber auch eine größere Zahl durchaus individueller Eigenschaften, und gerade diese sind es, welche die Chemie des Germaniums eigenartig und interessant gestalten. Das Schema auf Seite 222 gibt in gedrängter Form ein ungefähres Abbild der Germaniumchemie. [A. 25.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Titrimetrische Jodzählbestimmung durch Bromdampfaddition.

Dr.-Ing. habil. E. ROßMANN.

(Eingeg. 9. November 1934.

Aus der Versuchsanstalt für Maltechnik der Technischen Hochschule München.

In der Fettchemie bestimmt man ungesättigte Kohlenstoffdoppelbindungen durch Halogenaddition. Da selten chemisch einheitliche Substanzen vorliegen, die Molekülgröße mithin nicht zur Berechnung herangezogen werden kann, gilt als Maß der Ungesättigtheit die Prozentzahl von angelagertem Halogen, ausgedrückt als reine Jodaddition: die sogenannte Jodzahl.

Da viele der bisher verwendeten Jodzahlmethoden nicht in allen Fällen zum Ziele führen und oft zeitraubend sind, ist eine neue Bromdampf-Titrations-Methode ausgearbeitet worden. Sie verspricht mehr Vollkommenheit. Außerdem vermeidet sie das vom Ausland kommende teure Jod. Es wäre daher sehr zu begrüßen, wenn diese neue Methode trotz der großen Zahl bekannter Jodzahlmethoden schon bald der Nachprüfung von anderer Seite unterzogen würde.

Die Bromdampf-Titrations-Methode beruht auf der von P. Becker<sup>1)</sup> vorgeschlagenen und von E. Roßmann<sup>2)</sup> als Mikromethode modifizierten gravimetrischen Jodzählbestimmung durch Bromdampfaddition. Sie besitzt nicht nur die Vorteile der Beckerschen Methode: schnelle Erfassung konjugierter Doppelbindungen, Einfachheit und Billigkeit, sondern sie läßt sich auch bei flüchtigen Substanzen anwenden.

Das Prinzip besteht darin, daß genau gewogener Bromdampf auf die feste, flüssige oder gasförmige Substanz kurze Zeit einwirkt und der nicht addierte Bromdampf zurücktitriert wird. Bei dieser neuen Methode ist Überschuß an Bromdampf und Variieren der Einwirkungszeit in weitesten Grenzen ohne Beeinflussung des Ergebnisses möglich. Ebenso wird keine Substitutionsgefahr durch mäßige Temperaturerhöhung hervorgerufen. Blindversuche sind nicht nötig außer anfangs zur Bestimmung des konstant bleibenden Bromtiters. Einfache Doppelbindungen, konjugierte und auch inaktive, wie die der Zimtsäure, werden bei genügendem Überschuß ohne Zeitmehrverbrauch restlos erfaßt. Der Methode kommt also universeller Charakter zu.

In Tabelle 1 sind einige Versuchsergebnisse mit der neuen Methode angegeben. Bei Ölsäure als Vertreterin einfach ungesättigter aliphatischer Stoffe ist der theoreti-

sche Jodzahlwert schon nach 10 min bei einem Halogenüberschuß<sup>3)</sup> von etwa 100% erreicht. Bei Linol- und Linolensäure mit 2 bzw. 3 Kohlenstoff-Doppelbindungen ist die Halogenabsättigung nach der gleichen Zeit bei etwa 200%igem Überschuß vollständig. Wird die Einwirkungszeit erheblich vergrößert oder der Überschuß stark vermehrt (vgl. Tab. 1), so bleibt die gefundene Jodzahl dennoch konstant. Dies ist sehr bemerkenswert; denn man hat bei dieser Bestimmungsart nur Mindestkonzentration und Mindesteinwirkungszeit zu berücksichtigen, ist aber im übrigen an keine beengende Vorschrift gebunden, so daß diese Bestimmungsmethode den übrigen Arbeiten im Laboratorium sehr leicht eingegliedert werden kann.

Wie schon frühere Arbeiten mit Bromdampf gezeigt haben, sind konjugierte Doppelbindungen der Absättigung durch Bromdampf viel leichter zugänglich als durch Halogenlösungen. Die in Tabelle 1 angegebenen Jodzahlen für Sorbinsäure und 9,11-Linolsäure mit zwei,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eläostearinsäure mit drei konjugierten Doppelbindungen bestätigen dies. Man muß allerdings den Überschuß an Brom hoch wählen, wenn man das Ergebnis schon in 10 min erhalten will, andernfalls ist die Einwirkungszeit etwas größer zu nehmen.

Auch sterisch gehinderte ungesättigte Bindungen zeigen vielfach keine Verzögerung der Bromabsättigung, wie z. B. Zimtsäure, Undecylensäure. Dagegen versagt die Methode bei Malein- und 2,3-Ölsäure. Hier versagen allerdings fast alle Methoden<sup>4)</sup>.

#### Halogensubstitution.

Nach den Arbeiten von Sabalitschka und Dietrich<sup>5)</sup> wirkt Bromdampf im Dunkeln auf organische Substanzen nicht substituierend. Diese bei der gravimetrischen Bromdampf-Jodzählbestimmung gemachte Feststellung wurde von verschiedenen Seiten insofern bestätigt, als sich die bei dieser Bestimmung erhältlichen Bromadditionswerte mit wenigen Ausnahmen<sup>6)</sup> nicht über die theoretisch geforderten erhoben. Doch konnte eventuell gebildeter Bromwasserstoff nicht leicht direkt festgestellt werden.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **36**, 539 [1923].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1847 [1932].

<sup>3)</sup> Der in den Tabellen angegebene Halogenüberschuß ist berechnet auf die zur Absättigung theoretisch nötige Menge an Halogen. 100%iger Überschuß besagt also, daß doppelt so viel Brom vorgelegt wurde, wie theoretisch aufgenommen werden konnte.

<sup>4)</sup> Brauchbar erscheint allein die Arbeitsweise von Margosches u. Hinner, Z. analyt. Chem. **64**, 66 [1924], die sich mit der Bromdampfapparatur sehr leicht durchführen lassen wird, wenn man vor der Bromeinwirkung noch etwas KBr-Lösung zufließen läßt.

<sup>5)</sup> Pharmaz. Ztg. **69**, 425, 742 [1924].

<sup>6)</sup> H. Oestermann, Pharm. Ztg. **69**, 663 [1924].

Tabelle 1. Jodzahlen, durch die neue Bromdampf-Titrations-Methode ermittelt.

| Untersuchte Substanzen              |   | Bromierungszeit in min | Einwaage<br>0, . . . . g | Brom-<br>addition in<br>cm <sup>3</sup> n/10 Lsg. | Brom-<br>überschuß<br>in % | Gefundene<br>Jodzahl | Theoret.<br>Jodzahl |
|-------------------------------------|---|------------------------|--------------------------|---|----------------------------|----------------------|---------------------|
| Mit einfachen Doppel-<br>bindungen  | reine, destillierte Öl-<br>säure          | 10                     | 1740                     | 12,16   | 24                         | 88,6                 | 89,9                |
|                                     |   |                        | 1908                     | 13,45   | 130                        | 89,4                 |                     |
|                                     |   |                        | 2088                     | 14,64   | 160                        | 88,9                 |                     |
|                                     |   |                        | 2064                     | 14,52   | 200                        | 89,3                 |                     |
|                                     |   | 720                    | 1005                     | 7,04  | 625                        | 88,8                 |                     |
|                                     |   |                        | 2987                     | 20,93   | 200                        | 88,8                 |                     |
|                                     |   | 840                    | 2119                     | 14,81   | 280                        | 88,7                 |                     |
|                                     |   |                        | 2138                     | 14,96   | 290                        | 88,8                 |                     |
|                                     |   | 1140                   | 4530                     | 31,84   | 64                         | 89,2                 |                     |
|                                     |   |                        | 0843                     | 5,93  | 400                        | 89,3                 |                     |
|                                     | Linolsäure                                | 10                     | 1465                     | 19,64   | 94                         | 170                  | 181,2               |
|                                     |   |                        | 1211                     | 17,13   | 185                        | 179,6                |                     |
|                                     |   |                        | 0875                     | 12,51   | 135                        | 181,5                |                     |
|                                     | Linolensäure                              | 25                     | 0725                     | 10,39   | 145                        | 181,8                | 273,4               |
|                                     |   | 2                      | 0428                     | 8,90  | 300                        | 264                  |                     |
|                                     |   | 10                     | 0354                     | 7,53  | 420                        | 271                  |                     |
|                                     |   | 100                    | 0843                     | 18,10   | 100                        | 273                  |                     |
|                                     |   | 160                    | 0616                     | 13,12   | 140                        | 271                  |                     |
|                                     |   | 200                    | 0502                     | 10,80   | 350                        | 274                  |                     |
| 840                                 | 0432                                      | 9,30                   | 500                      | 274   |                            |                      |                     |
| Leicht flüchtig                     | Vinylacetat techn.                        | 5                      | 0496                     | 11,72   | 110                        | 302                  | 302,1               |
|                                     |   | 10                     | 0518                     | 12,44   | 550                        | 306                  |                     |
|                                     |   | 25                     | 0669                     | 16,00   | 500                        | 304                  |                     |
|                                     |   |                        | 0696                     | 16,60   | 320                        | 305                  |                     |
| Mit konjugierten<br>Doppelbindungen | Sorbinsäure                               | 10                     | 0246                     | 6,15  | 250                        | 318                  | 453                 |
|                                     |   | 30                     | 0312                     | 8,75  | 420                        | 356                  |                     |
|                                     |   |                        | 0225                     | 6,70  | 550                        | 378                  |                     |
|                                     |   | 60                     | 0486                     | 16,09   | 650                        | 421                  |                     |
|                                     |   |                        | 0231                     | 8,20  | 570                        | 452                  |                     |
|                                     |   | 90                     | 0166                     | 5,93  | 900                        | 454                  |                     |
|                                     |   |                        | 0411                     | 13,30   | 250                        | 411                  |                     |
|                                     |   | 120                    | 0268                     | 9,55  | 450                        | 453                  |                     |
|                                     |   |                        | 0199                     | 7,10  | 700                        | 452                  |                     |
|                                     | 9.11-Linolsäure-<br>methylester           | 180                    | 0519                     | 13,30   | 60                         | 325                  | 273,4               |
|                                     |   | 960                    | 0170                     | 6,10  | 750                        | 457                  |                     |
|                                     |   | 20                     | 1025                     | 14,20   | 300                        | 176                  |                     |
|                                     |   |                        |                          |   |                            |                      |                     |
|                                     | α-Eläostearinsäure                        | 30                     | 0549                     | 11,82   | 450                        | 273,2                |                     |
|                                     |   | 42                     | 0275                     | 5,94  | 700                        | 274,5                |                     |
|                                     | β-Eläostearinsäure                        | 10                     | 0552                     | 10,18   | 160                        | 234                  |                     |
|                                     |   |                        | 0715                     | 15,52   | 500                        | 277                  |                     |
|                                     |   |                        | 0132                     | 2,88  | 620                        | 276                  |                     |
|                                     | α-Eläostearinsäure-<br>methylester (gelb) | 30                     | 0206                     | 4,37  | 500                        | 269                  |                     |
| 20                                  |   | 0409                   | 8,25                     | 640   | 256                        | 261                  |                     |
| 60                                  | 0524                                      | 10,50                  | 160                      | 255   |                            |                      |                     |
| Mit inaktiven Doppel-<br>bindungen  | Undecylensäure<br>(Kahlbaum)              | 30                     | 0924                     | 10,04   | 330                        | 136                  | 137,9               |
|                                     |   | 30                     | 0878                     | 9,40  | 400                        | 136                  |                     |
|                                     | Zimtsäure                                 | 5                      | 0521                     | 6,75  | 700                        | 167                  | 170,3               |
|                                     |   | 10                     | 3272                     | 43,30   | 150                        | 168,5                |                     |
|                                     |   | 15                     | 1151                     | 15,55   | 260                        | 171,5                |                     |
|                                     |   | 45                     | 0681                     | 8,90  | 300                        | 166,0                |                     |
|                                     |   | 75                     | 1376                     | 17,90   | 100                        | 168                  |                     |
|                                     |   | 180                    | 1278                     | 17,55   | 240                        | 174,5                |                     |
|                                     |   | 3000                   | 0493                     | 6,88  | 500                        | 177                  |                     |
|                                     | Maleinsäure                               | 20                     | 0256                     | 0,0   | 380                        | —                    | 89,9                |
|                                     | 2.3- Ölsäure                              | 25                     | 0981                     | 0,55  | 700                        | 7,1                  |                     |
|                                     |   | 60                     | 1529                     | 1,35  | 1300                       | 11,2                 |                     |

Bei der neuen Bromdampftitration ist es dagegen möglich, auf Halogenwasserstoff nach der Methode von *Ilhiney* zu prüfen. Dies geschah bei der Jodzahlbestimmung verschiedener möglichst reiner Substanzen, wobei Bromüberschuß und Einwirkungszeit variiert wurden. Dabei zeigte sich das ganz unerwartete Ergebnis, daß bei den gleichen Substanzen und anscheinend gleichen Bedingungen einmal Halogenwasserstoff nachzuweisen war, das andere Mal nicht. Scheinbar damit im Widerspruch waren die gefundenen Jodzahlen doch jedesmal gleich groß und mit der Theorie übereinstimmend, wenn man die ge-

fundene Menge an Halogenwasserstoff bei der Berechnung unberücksichtigt ließ. Dies sehen wir in Tabelle 2 bei sorgfältig gereinigter Ölsäure<sup>7)</sup> und bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eläostearinsäure.

<sup>7)</sup> Prof. *Täufel*, Pharm. Institut der Univ. München, hatte in liebenswürdiger Weise diese Ölsäure zur Verfügung gestellt, *Kahlbaum*-Ölsäure, die durch die Bleisalz-methode von eventuell noch vorhandenen stärker ungesättigten, durch die Lithiumsalzbildung von den gesättigten Säuren befreit und dann im Hochvakuum destilliert worden war. Es sei ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Tabelle 2.  
Prüfung auf freien Halogenwasserstoff bei der Bromdampftitrationsmethode.

| Substanzen                                 | Einwaage<br>in 0, . . . g | Halogen-<br>einwirkungs-<br>zeit in min | Halogen-<br>überschuß<br>in % | Verbrauch an<br>$\frac{n}{10}$ Thiosulfat in<br>$\text{cm}^3$ zur |  | Gef. Jodzahl, wenn freier<br>Halogenwasserstoff |                            |                            | Theor.<br>Jodzahl |
|--|---------------------------|---|-------------------------------|---|--|---|----------------------------|----------------------------|-------------------|
|  |                           |   |                               | normalen<br>Titration   | Rück-<br>titration<br>nach<br>Jodat-<br>zugabe | zweimal<br>ab-<br>gerechnet                     | einmal<br>ab-<br>gerechnet | unbe-<br>rück-<br>sichtigt |                   |
| Ölsäure                                    | 2064                      | 10                                      | 200                           | 14,52   | —  | —   | —                          | 89,3                       | 89,8              |
|  | 2987                      | 720                                     | 200                           | 20,93   | 0,87   | 81,4  | 85,2                       | 88,8                       |                   |
|  | 2138                      | 840                                     | 290                           | 14,96   | 0,78   | 79,6  | 84,2                       | 88,8                       |                   |
|  | 2119                      | 840                                     | 280                           | 14,81   | 0,63   | 81,2  | 84,8                       | 88,7                       |                   |
|  | 0843                      | 1140                                    | 400                           | 5,93  | —  | —   | —                          | 89,3                       |                   |
|  | 3346                      | 1500                                    | 60                            | 23,73   | —  | —   | —                          | 89,8                       |                   |
|  | 3056                      | 2880                                    | 300                           | 21,43   | 2,10   | 71,6  | 80,3                       | 89,0                       |                   |
| $\alpha$ -Eläostearinsäure                 | 0549                      | 30                                      | 450                           | 11,82   | 0,05   | 271   | 272                        | 273,2                      | 273,4             |
|  | 0275                      | 42                                      | 700                           | 5,94  | —  | —   | —                          | 274,5                      |                   |
| $\beta$ -Eläostearinsäure                  | 0378                      | 15                                      | 500                           | 8,13  | —  | —   | —                          | 273                        | 273,4             |
|  | 0552                      | 50                                      | 300                           | 11,87   | 0,35   | 257   | 265                        | 273                        |                   |
| $\alpha$ -Eläostearinsäure-<br>methylester | 0409                      | 20                                      | 640                           | 8,25  | 0,26   | 240   | 248                        | 256                        | 261               |
| Sorbinsäure                                | 0166                      | 90                                      | 900                           | 5,93  | 1,55   | 216   | 335                        | 454                        | 453               |
|  | 0199                      | 140                                     | 700                           | 7,10  | 1,70   | 236   | 341                        | 452                        |                   |
| Zimtsäure                                  |                           |   |                               |   |  |   |                            |                            |                   |
| jodometrisch titriert                      | 0795                      | 30                                      | 300                           | 8,80  | 3,80   |   | etwa 80                    | 141                        | 170,3             |
| bromometr. titriert.                       | 1151                      | 15                                      | 260                           | 15,55   |  |   |                            | 171,5                      |                   |

Da bei diesen Substanzen auch die gravimetrisch bestimmte Bromanlagerung mit der Theorie übereinstimmt, so können die gefundenen Halogenwasserstoffmengen nur von den zuerst mit Halogen abgesättigten Doppelbindungen stammen. Naheliegender ist, daß das addierte Brom unter dem Einfluß von KJ und Wasser zuerst durch Jod und dann durch  $-\text{OH}$  teilweise ersetzt wird, wobei HJ frei werden muß<sup>8)</sup>. Es könnte auch direkt oder unter dem Einfluß von KJ-Lösung aus bromierter Substanz Halogenwasserstoff unter Neubildung einer Doppelbindung entstehen<sup>9)</sup>. Genaue diesbezügliche Untersuchungen sind in Aussicht genommen.

Der auflockernde Einfluß des Halogenumtauses (Ersatz von Brom durch Jod) ist bei Sorbinsäure und Zimtsäure augenscheinlich. Während sich bei Sorbinsäure trotz richtiger Jodzahl nur eine größere Menge an freiem Halogenwasserstoff zeigt und erst bei Jodatzugabe starkes Nachbläuen zu beobachten ist, wird bei Zimtsäure bei der jodometrischen Titration die theoretische Jodzahl bei weitem nicht mehr erreicht. Das sogenannte Zurücklaufen der Jodzahl<sup>10)</sup> muß hier unter Abspaltung von freiem Halogen neben Halogenwasserstoff erfolgen. Da bromierte Zimtsäure mit arseniger Säure titriert glatt den theoretischen Jodzahlwert ergibt, ist hier die erniedrigte Jodzahl allein durch die geringere Festigkeit der J- gegenüber der Br-Bindung an das Kohlenstoffatom zu erklären.

Die Prüfung der Bromdampftitration bei Sterinen, Terpenen und anderen komplizierten Stoffen hat noch zu keinen klaren Ergebnissen geführt. Hieran wird weiter gearbeitet.

<sup>8)</sup> Siehe die Arbeiten von H. Ingle, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **21**, 587 [1902]; **23**, 422 [1904], und Böeseken u. Gelber, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 [1927]; **48**, 377 [1929].

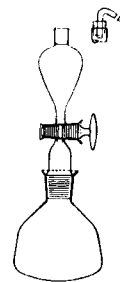
<sup>9)</sup> Van Duin, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 345 [1926], und Böeseken, l. c.

<sup>10)</sup> Böeseken u. Gelber, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 [1927].

## Beschreibung der Methode.

### Apparatur.

Für die Bestimmung der ungesättigten Kohlenstoffbindungen mittels Bromdampftitration ist eine einfache Spezialapparatur<sup>11)</sup> nötig. Sie besteht aus einem selbststehenden Flabova-Kolben mit geeignetem Einlaßtrichter und ist von Dr. F. W. Neumann in dankenswerter Weise ausgearbeitet worden. Bei Bestimmungen, die sich nur maximal über



eine Stunde erstrecken, also der Normalfall, werden die Schiffe nicht gefettet. Für sehr lange Einwirkungszeiten empfiehlt sich schwache Fettung mit reiner Vaseline.

### Halogendosierung.

Das zur Einzelbestimmung nötige Brom (pro analysi) 200–500 mg, muß vorher in Glaskölbchen eingeschmolzen und genau gewogen werden. Man verwendet dünnwandige Glaskölbchen von etwa 1 cm Durchmesser mit dünner, etwa 10 cm langer Capillare. Die Kölbchen werden leer gewogen, mit der Capillare nach abwärts in eine kleine mit Brom gefüllte Flasche gestellt und durch zweimaliges kurzes Erwärmen des Kölbchens mit einer Mikroflamme mit flüssigem Brom teilweise gefüllt. Darauf schmilzt man an der Mikroflamme in 2–3 cm Entfernung ab, wägt das gefüllte Kölbchen samt der abgeschmolzenen, durch Durchziehen durch die Flamme bromfrei gemachten Capillare und erhält hierauf durch Subtraktion des Leergewichtes die eingesaugte Brommenge. Zweckmäßig arbeitet man solche Bromkölbchen auf Vorrat, indem man

<sup>11)</sup> Der Apparat (D. R. G. M.) wird hergestellt von der Firma W. K. Heinz, Stützerbach i. Thüringen.

die leer und gefüllt gewogenen Kölbchen in mit einem Wattebausch am Boden versehene Reagentgläser gleiten läßt und das jeweils ermittelte Gewicht auf einem auf das Proberohr aufgeklebten Schildchen vermerkt.

#### Halogeneinwirkung.

Man wägt im 300-cm<sup>3</sup>-Rundkolben 0,1—0,4 g der zu prüfenden festen oder flüssigen Substanz genau ab, läßt dazu ein mit der nötigen Menge Brom gefülltes Kölbchen gleiten, setzt den Einlaßtrichter auf, evakuiert an der Saugpumpe und verschließt den Hahn. Hierauf wird die flüssige Substanz durch kreisende Bewegungen mittels des herumschwingenden Bromkölbchens auf der Glaswand des evakuierten Kolbens verteilt. Dann zerbricht man durch einen kurzen, heftigeren Ruck das Bromkölbchen, worauf sich das flüssige Brom momentan in Dampf verwandelt. Die Apparatur wird jetzt, während der Halogeneinwirkungszeit, ins Dunkle gestellt<sup>12)</sup>.

Bei Substanzen mit normalen Doppelbindungen genügt ein Bromüberschuß von etwa 200 % bei einer Einwirkungszeit von 15 min. Liegen sterisch gehinderte Doppelbindungen vor, so muß man entweder den Bromüberschuß auf 400—500 % oder die Einwirkungszeit bis auf etwa 1 h erhöhen. Bei manchen Substanzen, wie bei Sorbinsäure (Tabelle 1), wird jedoch der richtige Wert erst bei einem Brom-Mindestüberschuß von etwa 400 % trotz stark verlängerter Bromierungszeit erreicht.

Hat man Substanzen zur Untersuchung, die so flüchtig sind, daß sie bei Zimmertemperatur nicht mehr genau genug zu wägen sind, dann muß man sie genau so wie das Brom in Glaskölbchen abgeschmolzen wägen und im Einwirkungskolben gleichzeitig mit dem Bromkölbchen zerbrechen. Beispielsweise wurde technisches Vinylacetat so bestimmt (Tabelle 1).

Sollen gasförmige Stoffe untersucht werden, dann evakuiert man die ganze Apparatur, nachdem man ein entsprechendes Bromkölbchen in den Rundkolben gegeben hat. Man wägt genau, läßt durch den Einlaßtrichter das zu untersuchende Gas eintreten, wobei nur so viel Gas genommen werden darf, daß noch genügend Unterdruck vorhanden bleibt, wägt wiederum und erhält so das Gewicht des Gases.

#### Titration.

Sehr bequem ist das Titrieren nach *Manchot-Oberhauser*<sup>13)</sup>. Man läßt zunächst durch den Trichter 10 cm<sup>3</sup> einer 50 %igen KBr-Lösung einlaufen, worauf der überschüssige Bromdampf absorbiert wird. Darauf läßt man bei wasserunlöslichen Substanzen noch 5 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform ein und bringt die bromierte Substanz durch Schwenken in Lösung. Nun wird durch den Einfülltrichter aus einer abgelesenen Bürette so lange salzsaure  $\frac{n}{10}$  arsenige Säure zugegeben, bis das überschüssige Brom fast ganz titriert ist. Man saugt hierauf noch mehrmals Wasser durch den Trichter ein und gleicht den dann noch vorhandenen Unterdruck durch Einlassen von Luft aus. Zum Schluß titriert man bei offenem Kolben zu Ende<sup>14)</sup>.

Man kann z. B. bis auf fast farblos titrieren, dann 3 Tropfen Indigocarmin-Styphninsäure-Lösung<sup>15)</sup> (etwa 0,5 %ig) als Indikator zusetzen und nun bis zum Umschlag Grün-Blau weitere arsenige Säure zusetzen. Diese Art gelingt aber nur bei farblosen Substanzen und wenn nur mehr wenig freies Brom vor Indicatorzugabe vorhanden ist und man schnell arbeitet, da sonst der Indikator zu schnell zerstört wird. Andernfalls titriert man in bekannter Weise. Man setzt As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung im Überschuß

zu und läßt nach Indicatorzugabe  $\frac{n}{10}$  Br- in KBr-Lösung bis zum Farbumschlag Blau-Grün zutropfen.

Will man jodometrisch arbeiten, so läßt man an Stelle von KBr- eine 10 %ige KJ-Lösung<sup>16)</sup> einlaufen, verwendet Thiosulfat- und Stärkelösung zum Titrieren und arbeitet sonst genau wie oben angegeben. Dieses jodometrische Arbeiten ist dann nötig, wenn man auf freien Halogenwasserstoff prüfen will. Man gibt dabei nach der Methode von *Ilhiney*<sup>17)</sup> nach der Entfärbung der Stärke noch 2 cm<sup>3</sup> gesättigte KJO<sub>3</sub>-Lösung zu und titriert das eventuell ausgeschiedene Jod neuerdings mit Thiosulfat.

#### Berechnung.

Die Berechnung auf Jodzahl geschieht nach der Formel:

$$\text{Jodzahl} = \text{J.Z.} = \frac{12,69 \cdot 100 \cdot \left( \frac{a \cdot 10}{79,92} - b \right)}{c}$$

Die Berechnung auf Zahl der ungesättigten Bindungen nach:

$$\text{Anzahl Doppelbindungen} = \frac{\left( \frac{a \cdot 10}{79,92} - b \right) \cdot M}{2 \cdot 10 \cdot c}$$

a = vorgelegtes Brom in Milligramm

b = zurücktitriertes Brom in Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$  Lösung

c = Substanzeinwaage in Milligramm

M = Molekulargewicht.

Beispiel: Zu 0,1211 g Linolsäure, die im Schliffkolben abgewogen waren, wurde ein abgeschmolzenes Kölbchen mit 0,3918 g Brom gefügt, der Rundkolben evakuiert, die Linolsäure durch Schwenken an der Glaswand ausgebreitet und das Bromkölbchen zerbrochen. Nach 10 min Einwirkungszeit (im Dunkeln) wurden 10 cm<sup>3</sup> 50 % ige KBr-Lösung und 5 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff eingelassen, darauf  $\frac{n}{10}$  arsenige Säure bis zu heller Bromfärbung; dann wurde der offene Kolben fertigtitriert. Gesamtverbrauch 31,77 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung.

$$\text{J.Z.} = \frac{12,69 \cdot 100 \cdot \left( \frac{391,8 \cdot 10}{79,92} - 31,72 \right)}{121,1} = 180,7 \text{ (theor.} = 181,1)$$

$$\text{Doppelbindungen} = \frac{\left( \frac{391,8 \cdot 10}{79,92} - 31,72 \right) \cdot 280,27}{2 \cdot 10 \cdot 121,1} = 1,996 \text{ (theor.} = 2)$$

#### Zusammenfassung.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß die Bestimmung ungesättigter Kohlenstoffdoppelbindungen mittels Bromdampf wesentliche Vorteile gegenüber den bisher üblichen, mit Halogenlösungen arbeitenden Methoden bietet, war die Ausarbeitung einer universellen, mit Bromdampf arbeitenden Jodzählbestimmungsmethode sehr erwünscht.

Die neue Methode ist zwar etwas umständlicher als die gravimetrische Bromdampfmethode, bietet jedoch neben den im Arbeiten mit Bromdampf liegenden Vorteilen — schnelle und vollständige Absättigung mit Halogen — noch den der Erfassung gebildeten Halogenwasserstoffs und kann bei jedem Aggregatzustand der Untersuchungssubstanz angewandt werden.

Die Bestimmung nach der neuen Methode erfordert weniger Zeit als die Bestimmung nach *Wijs* oder *Kaufmann*. Sie ist auch wesentlich billiger. Während 100 Bestimmungen nach *Wijs* oder *Hanus* etwa 33 RM., nach *Rosenmund-Kuhnemann* oder *Kaufmann* etwa 27 RM. kosten, sind für den Materialverbrauch von 100 Bestimmungen mit der titrimetrischen Bromdampfadditions-Methode nur 4,50 RM., bei gravimetrischer sogar nur etwa 1 RM. zu veranschlagen.

[A. 11.]

<sup>12)</sup> Zu diesem Zweck hat sich das Einstellen der Apparatur in einen mit einer Schutztüre verschließbaren Holzkasten in der Größe eines Mikroskopkastens sehr gut bewährt. Solche Kästen können bezogen werden von Albert Heyden, Berlin S14, Alte Jakobstraße 67.

<sup>13)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **130**, 161 [1923]; **139**, 40 [1924].

<sup>14)</sup> Häufig ist dann noch die beim Zerbrechen des Bromkölbchens übriggelassene Capillare mit gelber Bromlösung gefüllt, was jedoch bei kleinumiger Capillare einen zu vernachlässigenden Fehler ergibt. Gegebenenfalls läßt sich die Capillare mit einem Glasstab leicht zerdrücken.

<sup>15)</sup> 4 g Indigocarmin und 2 g Styphninsäure werden in 1 l Wasser aufgelöst. Die Indicatorlösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden. Drei Tropfen davon verbrauchen etwa 0,05 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -Bromlösung, was bei wiederholter Indicatorzugabe zu berücksichtigen ist.

<sup>16)</sup> Theoretisch sind für 1 Teil Brom etwa 2 Teile festes KJ zum Umsatz nötig. Gewöhnlich nimmt man aber 3—4mal soviel cm<sup>3</sup> 10 % iger KJ-Lösung, wie Zehntelgramm Brom angewendet wurden, bei 400 mg Brom etwa 15 cm<sup>3</sup>.

<sup>17)</sup> J. Amer. chem. Soc. **16**, 275 [1894]; **21**, 1087 [1899]; **24**, 1109 [1902]; vgl. a. M. Buckwalter u. C. Wagner, ebenda **52**, 5241 [1930].