

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen bei Ölen und Harzen*

Von Dr.-Ing. habil. E. ROSSMANN

Leiter des Instituts für Anstrichforschung der T. H. Berlin

Eingeg. 27. Oktober 1936

Noch vor etwa 10 Jahren war die Bestimmung der Doppelbindungen bei der Qualifikation trocknender Öle umstritten¹⁾, da man die konjugierten Doppelbindungen der Eläostearinsäuren noch nicht kannte, das starke Trockenvermögen des Holzöles also nicht mit der Scheinjodzahl von etwa 156 in Übereinstimmung bringen konnte. Heute weiß man, daß die ungesättigten Kohlenstoffbindungen bestimmenden Einfluß auf das Trocknen und Gilben von Ölen und Harzen besitzen. Ihre Bestimmung wird jetzt bei allen Öluntersuchungen vorgenommen. Bei Harzen wird der Jodzahl wenig Bedeutung beigemessen, da die Werte bisher sehr unsicher waren.

Die praktische Bestimmung der Kohlenstoff-Doppelbindungen erfolgte bisher überwiegend durch Anlagerung von Halogenen in Lösung. Da zuerst Jod und erst später andere Halogene verwendet wurden, so werden noch heute die ganzen Bestimmungen auf Prozent addiertes Jod umgerechnet und Jodzahlmethoden genannt (*Hübel, Waller, Wijs, Hanus, Winkler, Manchot-Oberhauser, Rosenmund-Kuhnen, Margosches, Kaufmann u.a.*). Während diese Methoden alle Doppelbindungen erfassen sollen, gibt es auch Methoden, die bewußt nur einen Teil der Doppelbindungen erfassen wollen, so z. B. die partielle Jodzahl von *Vaubel* oder die rhodanometrische von *Kaufmann*²⁾.

Alle Jodzahl-Bestimmungsmethoden, die in Lösung arbeiten, sind relative Methoden, weitgehend abhängig von Konzentration, Wärme, Licht und Zeit. Aus Tab. 1 geht hervor, daß man bei verschiedenen Substanzen mit Hilfe dieser Methoden nicht zu den gleichen Zahlen kommt, vor allem nicht bei Anwesenheit von konjugierten Doppelbindungen. Zwar ist es durch Modifizierung einzelner Methoden, so etwa der *Wijschen* Methode durch *Böeseken* und *Gelber*³⁾ und durch *Loon*⁴⁾, der bromometrischen Methode durch *Kaufmann*⁵⁾, möglich geworden, schwer zugängliche Doppelbindungen zu erfassen. Die Streuung der Werte auch bei genau eingehaltenen Bedingungen ist aber groß und die Methoden sind sehr umständlich.

Ein neuer Weg zur Bestimmung der Doppelbindungen stammt von *Becker*⁶⁾: die **Anlagerung von Brom in Dampfform**. Anfangs wenig berücksichtigt, hat die Methode erst dann an Wichtigkeit gewonnen, als das Molekül der Eläostearinsäure aufgeklärt war. Gegenüber der Anlagerung von Wasserstoff, die schon lange bekannt ist und die Doppelbindungen weitgehend richtig anzeigt⁷⁾, verdient

*) Vorgetragen im Fachgebiet für Fettchemie (Dtsch. Ges. f. Fettforschung) auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker in München am 9. Juli 1936.

¹⁾ A. Eibner, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 84, 272 [1922].

²⁾ Genauere Angaben über Jodzahl sind in jedem einschlägigen Handbuch zu finden, z. B. *Holde*: Kohlenwasserstoffe und -fette, 1933.

³⁾ Böeseken u. Gelber, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 377 [1929].

⁴⁾ I. van Loon, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 37, 85, 135, 257 [1930].

⁵⁾ H. P. Kaufmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1395 [1926].

⁶⁾ P. Becker, diese Ztschr. 86, 539 [1923].

⁷⁾ Bei hochmolekularen Körpern, z. B. Leinölstandölen, ist die quantitative Anlagerung von Wasserstoff entsprechend der vorhandenen Jodzahl nicht geglückt. M. Miller, Diss. T. H. München 1929; R. Pfeiffer, Diss. T. H. München 1934.

diese Methode den Vorzug, da sie bei guten Ergebnissen ungemein einfach zu handhaben ist. In der Praxis hat sie sich in folgender Form eingeführt:

Man breitet die Substanz auf einer 9 × 12-Glasplatte in dünnster Schicht aus (10 bis 20 mg), senkt die Platte in einen mit Bromdampf gefüllten Exsiccator, läßt sie darin im Dunkeln 1/2 h und vertreibt das überschüssige Brom im Trockenschrank bei über 100°. Bei langer Bromdampfeinwirkung verwendet man statt Glasplatten Uhrgläser⁸⁾.

Tabelle 1.
Streuung der Jodzahlwerte bei verschiedenen Jodzahlmethoden.

Untersuchte Substanz	Rosenmund	Jodzahlwerte*)				Theoret. Werte
		Kaufmann (brom.)	Hanus	Wijs	Bromdampf (grav.)	
Käufl. Ölsäure (dest.)	79	—	73	82	87	89,9
Fichtensamenöl**) .	—	171	—	164	180	etwa 180
Leinöl I	164	168	171	177	187	„ 187
Leinöl II	172	183	177	181	—	„ 187
Leinöl III	171	174	174	182	185	„ 187
Holzöl (amerik.) ...	155	158	242	167	238	„ 256
Dasselbe bei langer Halogeneinwirkzeit	—	187	330 318	254	257	„ 256
Polym. Linolensäure ***)						
kurze Einwirkzeit.	—	150	—	—	179	273 bei
lange Einwirkzeit.	—	179	—	—	250 bis 261	3 Dopp.-Bindung.
Gereinigtes Leinöl-standöl (Tekao!) ..	103	108	116	124	132	unter 184
Holzölstandöl aus amerik. Öl	94	104	107	111	174	etwa 170 bei 2 Dopp.-Bindung.

*) Die Zahlenwerte sind Mittelwerte aus mindestens 2 Parallelbestimmungen.

**) Aus Diss. G. Kaempfe, T. H. München 1934.

***) Aus Diss. F. Wohlfarth, T. H. München 1934.

Tab. 2 zeigt, daß konjugierte Doppelbindungen quantitativ abgesättigt, Tab. 3, wie schnell gut übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden. Das Wichtigste bei dieser Methode besteht darin, daß sie bei beliebig großem Bromüberschuß bis zur konzentrierten Bromatmosphäre und nach beliebig langer Zeit die gleichen Ergebnisse bringt. Die peinliche Einhaltung von Vorschriften, wie sie bei den Jodzahlen üblich sind, fällt also vollkommen weg. Von Nachteil ist

Tabelle 2.
Bromdampf-Jodzahlen (gravimetrisch) von Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen.

Substanz	Brom-einwirkt-Zeit min	Einwaage mg	Brom-aufnahme mg	Jodzahl	Theoret. Wert
Sorbinsäure	90	7,0	19,5	442	453
9,11-Oktadekadien-säuremethylester	30	4,9	5,5	178	173
β-Eläostearinsäure-methylester	60	61,4	100,4	259	261
Carotin (11 Doppelbindungen)	105	15,8	50,3	506	521
*) E. Roßmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1847 [1932].					

die starke Belästigung durch Bromdampf, wenn die Abzüge nicht besonders gut arbeiten. Außerdem kann die Methode nur bei schwer flüchtigen Substanzen Verwendung finden. Daher wurde sie als titrimetrische Bromdampfaddition für flüchtige Stoffe entwickelt⁹⁾.

Tabelle 3.

Bromdampf-Jodzahl (gravimetrisch) von käuflicher destillierter Ölsäure.

Zeit min	Einwage mg	Bromaufnahme mg	Jodzahl
2	283	154	86,5
5	322	176	86,5
15	288	125	87,0
	258	141	86,8
30	256	141	87,3
	262	143	86,5

Diese Methode ist an die Benutzung einer Spezialapparatur gebunden. Das Wesen der Anlagerung von Brom in Dampfform ist erhalten geblieben, die Anlagerung wird jedoch titrimetrisch bestimmt, indem von einem gewogenen Bromquantum der nicht aufgenommene Teil zurückgemessen wird. Die Bestimmung erfordert nur 10 min, sofern die nötigen Vorarbeiten getroffen sind, auch bei Anwesenheit konjugierter Doppelbindungen. Brombelästigung tritt nicht ein.

Bei vielen Substanzen erhält man mit dieser Methode ausgezeichnete Ergebnisse. Bei amerikanischem Holzöl, dessen wahre Jodzahlbestimmung nach Loon 7 Tage erfordert, kann die wahre Jodzahl bei genügendem Halogenüberschuß schon nach 5 min erhalten werden. Abb. 1 zeigt das Verhältnis von Bromüberschuß zu Einwirkungszeit, wenn die richtige Jodzahl garantiert werden soll, Abb. 2 die Wirkung des Bromüberschusses in seiner Auswirkung auf die Höhe der Jodzahl bei 5 min Einwirkungszeit.

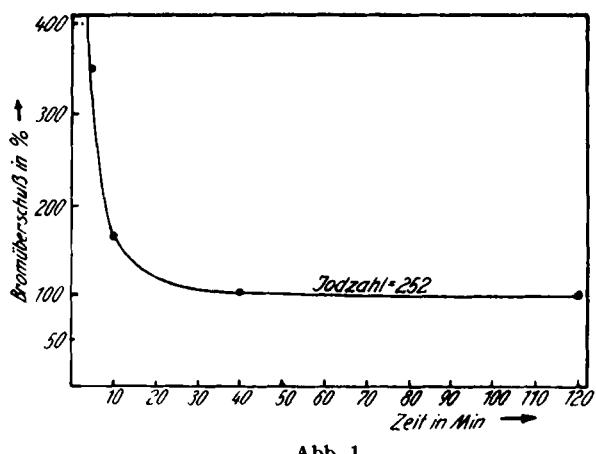


Abb. 1.

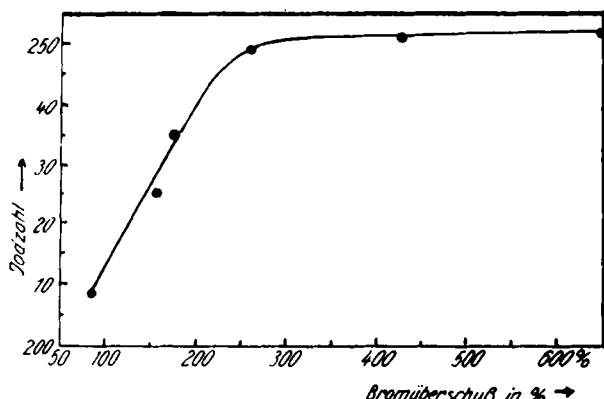


Abb. 2.

⁹⁾ E. Roßmann, diese Ztschr. 48, 223 [1935].

Tab. 4 zeigt für verschiedene Substanzen die titrimetrischen Bromdampfzahlen neben den gravimetrischen. Von Interesse ist, daß bei manchen Substanzen die Werte der titrimetrischen Bestimmung so hoch ansteigen, daß sie nicht mehr für die normalen Doppelbindungen zuständig

Tabelle 4.

Bromdampf-Jodzahlen (gravimetrisch und titrimetrisch bestimmt) bei einfachen und schwierigen Substanzen.

Substanz	gravimetrische Bestimmungen		titrimetrische Bestimmungen		Theoret. Werte
	Einwirk-Zeit min	Jodzahl	Einwirk-Zeit min	Jodzahl	
Käufliche Ölsäure... (frisch destilliert) (Wij's kurz = 82 lang = 87)	15	87	15	88—91	89,9
Reine Ölsäure ...	30	88,8	15	89,3	89,9
Leinöl	45	184	15	186	etwa 184
	800	201	800	207	?
Leinölstandöl	60	119—130	60	179	unter 184
	900	169			
Standöl (gereinigt = Tekaoi)	45	132	15	159	
	900	203	180	203	?
Holzöl (amerik.) ...	30	238	30	245	etwa 256
	3000	257—261	3000	257—266	.. 256
Holzölstandöl (amerikanisch) ...	30	174	30	176	—
	3000	182			
Ricinusöl (Hanus = J.-Z. = 82)	30	91	5	101	etwa 82
	1200	135, 138	30	119	164
			700	163, 173	(2 Doppel- bindung.)
Abietinsäure (rein) .	30	165	30	456	168
	900	257	900	617	252
					(3 Doppel- bindung.)
Pyroabietinsäure (bromiert flüchtig bei 100°)	30	165	30	304	168
	900	260	900	403	252
					(3 Doppel- bindung.)

sind. Dies ist bei polymerisierten oder anoxydierten Ölen, bei Harzen und auch bei ätherischen Ölen, bei Stearinen und anderen Körpern der Fall¹⁰⁾. Die gravimetrische Methode gibt dagegen meist richtige Werte und ist der titrimetrischen, soweit die Substanzen schwer flüchtig sind, vorzuziehen. Um die Belästigung durch Bromdampf auszuschalten, ist die Ausführung der gravimetrischen Bromdampfzahl in der Apparatur der titrimetrischen Methode in folgender Weise möglich:

Man wähgt die Substanz (30 bis 50 mg) in den 250-cm³-Flabowakolben der Spezialapparatur¹¹⁾ ein und verteilt sie mit Hilfe eines Spatels gleichmäßig auf der halben Innenwand des Kolbens^{11a)}. Feste Stoffe müssen fein pulverisiert werden. Darauf wird der Kolben evakuirt und dann durch den Schlifftrichter flüssiges Brom im Überschuß in den Kolben eingelassen, also etwa 0,1 cm³, ohne das Vakuum im Kolben aufzuheben. Das Brom muß sich beim Hineinfüllen vollkommen in Dampf verwandeln. Die Anlagerung dauert etwa 10 min bei normalen Doppelbindungen und genügendem Bromüberschuß und wird im Dunkeln durchgeführt. Hierauf wird

¹⁰⁾ Weshalb die titrimetrische Methode hier versagt, ist im einzelnen noch nicht geklärt. Halogensubstitution kann jedenfalls nicht als Grund dafür angegeben werden. Vgl. ⁹⁾.

¹¹⁾ Die Spezialapparatur zur titrimetrischen Bromdampfbestimmung ist bereits im Handel.

^{11a)} Die Verteilung gelingt am besten, wenn man lösliche Stoffe z. B. mit einigen Tropfen Chloroform zu einem dünnen Film auf der ganzen Innenwand verteilt. Wie viele Versuche zeigten, läßt sich Chloroform durch etwa 1/4 stündiges Evakuieren des Kolbens im Wasserbad quantitativ entfernen.

der überschüssige Bromdampf abgesaugt, zweckmäßig unter Zwischenhalten einer Waschflasche mit arseniger Säure, Natriumthiosulfatlösung oder ähnlichem. Der Kolben wird kurze Zeit im Trockenschrank oder unter Evakuieren auf dem Wasserbad von letzten Resten Brom und Wasser befreit und hierauf gewogen.

Die Ausrechnung auf Jodzahl geschieht in bekannter Weise nach folgender Formel:

$$J.-Z. = \frac{\text{Bromaufnahme} \cdot 1,588 \cdot 100}{\text{Einwaage}}$$

Ein großer Vorteil dieser neuen Methode, die keine Normallösung erfordert, ist ihre Modulationsfähigkeit. Man kann mit konz. Bromdampf oder mit verdünntem arbeiten, in der Kälte und in der Hitze, man kann letzten Endes auch zur Kontrolle neuerdings Bromdampf auf die geprüfte Substanz einwirken lassen, man erhält schließlich die bromierte Substanz für weitere Untersuchungen in trockner Form.

„Lange“ Bromdampf-Jodzahl.

Bekanntlich können Kohlenstoff-3- und -4-Ringe durch Halogene ebenso wie durch Wasserstoff und andere Addenden bei langer Einwirkung aufgesprengt werden. Durch *Sabalitschka*¹²⁾ ist weiter nachgewiesen worden, daß Bromdampf auch bei langer Einwirkung im Dunkeln nicht substituierend wirkt. Die Bromdampfmethode ist daher in hohem Maße geeignet, Einblick in den Molekülbau nach Polymerisationen, z. B. bei Ölstandölen, zu gewähren, wenn das Brom kurze Zeit und im Parallelversuch über Nacht zur Einwirkung gelangt. In letzterem Fall kann mit der Aufspaltung labiler Kohlenstoffringe gerechnet werden.

Die schon von *W. Farion* für die Ölverdickung (Polymerisation) geforderte Kohlenstoff-4-Ring-Bildung wurde durch die Arbeiten von *A. Eibner* und Mitarb. sehr wahrscheinlich gemacht. So zeigte *Wohlfarth*¹³⁾, daß die Jodzahl von einem Linolensäure-Standöl bei kurzer Bromdampfeinwirkung 179 war, bei längerer Einwirkung jedoch 261 und daher in etwa der gleichen Höhe wie die der un behandelten Linolensäure. Die Annahme, daß es sich hier um weniger aktive Doppelbindungen handeln würde, die beim Bromieren nur langsam abgesättigt werden, ist deshalb nicht stichhaltig, weil *Wohlfarth* nachweisen konnte, daß wieder entbromtes Linolensäure-Standöl vom Standöl vor der Bromierung verschieden war. Das Mol.-Gewicht war vor der Bromierung 860, nach der Bromierung und Entbromung nur 430, also die Hälfte. 4-Ring-Aufspaltung durch lange Bromeinwirkung unter Molekülverkleinerung erscheint als die richtige Erklärung.

Ein Ansteigen der Jodzahl bei längerer Einwirkung von Halogenlösung auf Leinölstandöl wurde schon von verschiedener Seite beobachtet — der sog. Gang der Jodzahl — und dürfte durch Aufspaltung labiler Kohlenstoffbindungen erklärt werden. Analog konnte *Greth*¹⁴⁾ bei der Hydrierung von bei 230° gekochtem hexabromid-freiem Leinölstandöl fast quantitativ Stearinsäure bekommen, während dies bei höher gekochtem Leinölstandöl nach *Miller*¹⁵⁾ und nach *Pfeiffer*^{16a)} nicht mehr möglich war. Die naheliegende Erklärung, daß durch höhere Erhitzung von Leinöl in oder zwischen den Fettsäuren 6-Ringe oder andere stabile höhere Kohlenstoffringe entstehen, bei geringem Erhitzen dagegen nur 4-Ringe, erscheint auch bei der Prüfung solch verschiedenen gekochter Standöle mit

¹²⁾ T. *Sabalitschka* u. R. *Dietrich*, Pharmaz. Ztg. **69**, 425, 742 [1924].

¹³⁾ F. *Wohlfarth*, Diss. T. H. München 1934, S. 43.

¹⁴⁾ A. *Greth*, Diss. T. H. München 1927, S. 55.

¹⁵⁾ M. *Miller*, Diss. T. H. München 1929, S. 37.

^{16a)} R. *Pfeiffer*, Diss. T. H. München 1934, S. 30.

der „kurzen“ und „langen“ Bromdampf-Jodzahl gestützt zu werden.

Die von *Scheiber*¹⁶⁾ aus dem Gang der Jodzahlen und den erhöhten Brechungsexponenten abgeleitete Hypothese, daß beim Standölkochen von Leinöl konjugierte Doppelbindungen neu gebildet werden, kann mit der Bromdampfmethode nachgeprüft werden. Konjugierte Doppelbindungen müssen schon bei der kurzen Bromdampfmethode erfaßt werden, Kohlenstoff-Ringbildungen dagegen erst bei langer Bromeinwirkung. Bei Anwesenheit von konjugierten Doppelbindungen müssen daher merkliche Differenzen zwischen den Jodzahlwerten nach einer Lösungsmethode (z. B. bei *Wijs*) und den der kurzen Bromdampfmethode bestehen. Wie Tab. 1 zeigt, sind allerdings Unterschiede bei polymerisierter Linolensäure und bei Leinölstandöl vorhanden. Diese Unterschiede sind jedoch so klein, daß sie auch durch Beginn der Aufspaltung von labilen Kohlenstoffbindungen erklärt werden können.

Bei der Standölbildung des Holzöles sind zwei Hauptformen der Polymerisation der Eläostearinsäuren vorherrschend, zu deren Erforschung die „kurze“ und „lange“ Bromdampf-Jodzahl erfolgreich beigetragen hat¹⁷⁾.

Bei reiner Abietin- und Pyroabietinsäure¹⁸⁾ scheint Aufspaltung eines Kohlenstoffringes durch die lange Bromdampfeinwirkung zu erfolgen. Tab. 4 zeigt, daß die Jodzahl bei kurzer Einwirkung zwei Doppelbindungen, bei längerer Bromeinwirkung aber 3 Doppelbindungen pro Mol Abietinsäure anzeigt. Bisher hat die Jodzahl von Kolophonium zu sehr unsicheren Zahlen geführt¹⁹⁾. Bei der Bromdampfbestimmung ist die Charakterisierung eines Harzes nach seiner Ungesättigtheit möglich. Bemerkenswert ist, daß nur die gravimetrische Methode zu konstanten Werten führt, und daß die Pyroabietinsäure, die bei 100° nicht flüchtig ist, bromiert so stark flüchtig wird, daß keine Konstanz der Wägungen erzielt werden kann.

Erhöhte Bromdampf-Jodzahlen.

Die Bromdampf-Jodzahlen sind stets ebenso hoch bzw. höher als die höchsten mit anderen Methoden ermittelten Jodzahlen. Das hat seinen Grund entweder in unvollständiger Halogenanlagerung bei den Lösungsmethoden oder in Absättigung von labilen Kohlenstoffbindungen bei der Bromdampfmethode, sofern Substitution ausgeschlossen ist. Es gibt aber auch Fälle, bei denen eine Jodzahlerhöhung auf andere Ursachen zurückgeführt werden muß.

So erscheint bei Substanzen, die eine OH-Gruppe in Nachbarschaft zur Doppelbindung enthalten, z. B. Ricinolsäure, Stearine usw., die Bromdampf-Jodzahl mehr oder weniger stark erhöht — bis zum doppelten Wert — (Tab. 4), je nach Bromeinwirkungszeit und Überschuß. Dieselbe Erscheinung findet man auch bei anoxydierten trocknenden Ölen, z. B. Ölfilmen. Bei solchen Substanzen kann man nur mit sehr kurzen Bromierungszeiten (2–5 min) bei guter Oberflächenverteilung und bestimmtem Bromüberschuß zu annähernd richtigen Zahlen kommen. Hier ist es zweckmäßiger, die Lösungsmethoden, z. B. die bromometrische von *Kaufmann*, anzuwenden.

Bei Terpenen sind die Jodzahlen der titrimetrischen Bestimmung, die hier allein wegen der Flüchtigkeit der Stoffe in Frage kommt, ebenso wie bei den Kolophonium-

¹⁶⁾ J. *Scheiber*, Farbe u. Lack **1929**, 153, 585; diese Ztschr. **46**, 643 [1933].

¹⁷⁾ E. *Roßmann*, Fettchem. Umschau **40**, 90 [1933].

¹⁸⁾ Entgegenkommenderweise von der Fa. Dr. K. Albert in reiner Form zur Verfügung gestellt.

¹⁹⁾ Vgl. A. *Grün* u. J. *Janko*, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **28**, 20 [1919].

Säuren erhöht und sehr unsicher. Genaue Einhaltung von bestimmtem Bromüberschuss und kurzer Einwirkungszeit könnte hier auch zu konstanten Werten führen, die aber den theoretischen für die Doppelbindungen meist nicht entsprechen werden.

Als mit Bromdampf gesättigte Luft von Atmosphärendruck mehrere Tage auf amerikanisches Holzöl²⁰⁾ im Dunkeln einwirkte, zeigte die titrimetrische Bromdampf-Jodzahl den Überwert von 343, 343 und 346 bei 3 Parallelbestimmungen an. Dieser Wert kann kein Zufallswert sein und würde einer Anlagerung von 4 Molekülen Brom an die Eläostearinsäure des Holzöls fast genau entsprechen. Da nur 3 Doppelbindungen in der Eläostearinsäure enthalten sind, muß das 4. Brommolekül entweder durch Substitution verbraucht oder in anderer Weise locker festgehalten sein, so daß es bei der Titration nicht erfaßt wurde. Bei Rücktitration nach der Methode von Ihnley konnte festgestellt werden, daß in keinem Fall Halogenwasserstoff vorhanden war. Substitution war also nicht eingetreten. Die Erklärung für die hohe Jodzahl kann nur sein, daß nach Absättigung der 3 konjugierten Doppelbindungen noch so große Restvalenzen im Molekül der Eläostearinsäure vorhanden sind, daß ein 4. Molekül Brom gebunden wird. Diese Bindung ist jedoch nur locker. Sie muß sowohl beim starken Evakuieren als auch bei erhöhter Temperatur gelöst werden, weil dasselbe amerikanische Holzöl bei der normalen titrimetrischen Bestimmung (Bromdampf ungesättigt) und bei der gravimetrischen selbst nach mehreren Tagen Bromeinwirkung den normalen Wert zeigte.

Die Feststellung der Überjodzahl unter obigen besonderen Bedingungen gibt vielleicht eine Erklärung dafür, warum bei den normalen Jodzahlmethoden teilweise unregelmäßig erhöhte Werte gefunden werden²¹⁾. Hier wird durchweg das überschüssige Halogen durch Titration bestimmt, wobei auch infolge von Restvalenzen locker gebundenes Halogen nicht zurücktitriert werden könnte.

²⁰⁾ Amerikanisches Holzöl (Florida-Öl), von H. A. Gardner gesandt, mit einem Gehalt von etwa 95% α -Eläostearinsäure-triglycerid.

²¹⁾ So wurden bei amerikanischem Holzöl bei der Jodzahlbestimmung mit einer Hanus-Lösung, die etwas Jod im Überschuß enthielt, bei längerer Einwirkung die Werte 318 und 330 gefunden.

Zusammenfassung.

Die Bromdampfaddition kann als „kurze“ Bromdampf-Jodzahl (bis $1/4$ h Einwirkungszeit) und als „lange“ Bromdampf-Jodzahl (Einwirkung über Nacht) durchgeführt werden. Bei kurzer Einwirkung erfaßt sie die Doppelbindungen (konjugierte und nichtkonjugierte), bei stundenlanger Einwirkung außerdem noch die labilen Kohlenstoffbindungen. Die kurze Bromdampf-Jodzahl ergibt daher eine Totalmethode zur Erfassung der Doppelbindungen²²⁾, die lange Bromdampf-Jodzahl dagegen zeigt als kombinierte Methode nichtkonjugierte und konjugiert-ungesättigte neben den labilen gesättigten Kohlenstoffbindungen an. Im Gegensatz dazu gibt z. B. die kurze Jodzahl nach Wijs nur die nichtkonjugierten Doppelbindungen zu erkennen, die lange (7 Tage) dagegen auch noch konjugierte und labile Ringbindungen.

Die analytische Bedeutung der Bromdampf-Jodzahl ist in Parallele zu setzen mit der rhodanometrischen Methode von Kaufmann. Kann man mit der Rhodanmethode in Verbindung mit einer Jodzahlmethode verschiedene ungesättigte Fettsäuren in einem Gemisch erkennen, so mit der Bromdampfzahl in Verbindung mit anderen Jodzahlmethoden die Zahl der konjugierten neben den nichtkonjugierten Doppelbindungen und bei Verwendung der „kurzen“ und „langen“ Bromdampfzahl die labilen Kohlenstoffringbindungen neben den ungesättigten Bindungen²³⁾.

Da die titrimetrische Bromdampfzahl bei komplizierten Substanzen u. U. zu hohe Zahlen ergibt, so verdient die gravimetrische Bestimmung immer dann den Vorzug, wenn die Substanzen so wenig flüchtig sind, daß sich das überschüssige Brom leicht vertreiben läßt. Bei Ausführung der gravimetrischen Bestimmung in der Spezialapparatur für die titrimetrische Bromdampf-Jodzahl wird Belästigung durch Bromdampf vollkommen vermieden und die Zeit der Bromeinwirkung abgekürzt, da die gewünschte Bromatmosphäre sofort zu erzeugen ist.

[A. 16.]

²²⁾ Ausgenommen sind manche sterisch gehinderten Doppelbindungen in Nachbarschaft negativer Gruppen, wie 2,3-Ölsäure, Maleinsäure. Zimtsäure hingegen oder Sorbinsäure geben schon volle Bromanlagerung, da die Carboxylgruppe durch die Konjugation der Doppelbindungen in ihrer Wirkung abgeschwächt wird.

²³⁾ Anwendung dieser Prüfmethode in der schönen Arbeit von G. Kaempfe über isomere Linolen- und Linolsäuren. Diss. T. H. München 1934.

ZUSCHRIFTEN

Über die Herstellung von Oxyhydrochinon zur Bereitung von Absorptionslösungen für Sauerstoff.

Oxyhydrochinon (1, 2, 4-Trioxibenzo) hat sich als Sauerstoffabsorptionsmittel in vielen Fällen sehr gut bewährt. Für diesen Zweck wurde es erstmalig von F. Henrich¹⁾ vorgeschlagen, und für seinen Gebrauch hat der Verfasser gemeinschaftlich mit A. Block²⁾ das günstigste Oxyhydrochinon-Alkali-Verhältnis ermittelt. Der Vorteil liegt vor allem darin, daß es im Gegensatz zu Pyrogalloi selbst bei der Absorption von reinem Sauerstoff kein Kohlenoxyd abspaltet. Seiner vermehrten Anwendbarkeit steht nur entgegen, daß es im Handel bisher nicht, zumindestens nicht zu tragbaren Preisen, erhältlich ist. Die Selbstherstellung des Oxyhydrochinons bzw. seines Triacetyllderivates ist jedoch ohne Schwierigkeit in jedem Laboratorium möglich. Hierfür hat sich die Methode als besonders geeignet erwiesen, von dem preiswürdig erhältlichen Hydrochinon auszugehen und dieses zunächst zu Chinon zu oxydieren.

250 g Hydrochinon werden in einem Gemisch von 250 g konz. Schwefelsäure und 1 l Wasser suspendiert, unter fortwährendem kräftigen Rühren bei gleichzeitiger Kühlung werden langsam 225 g feingepulvertes Kaliumbichromat zugegeben, und gleichzeitig wird

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 2006 [1915].

²⁾ Gas- u. Wasserfach 78, 645 [1935].

allmählich die Lösung auf ein Volumen von 3 l verdünnt. Während der Oxydation soll die Temperatur der Suspension, die über Schwarzfärbung in Bräunlichgrün übergeht, $+10^\circ$ nicht überschreiten. Nach der Zugabe des Oxydationsmittels wird das Rühren eine weitere Stunde fortgesetzt, das Rohchinon abfiltriert und der restlich gelöste Anteil durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das Chinon wird nach einer von A. Thiel³⁾ angegebenen Arbeitsvorschrift in Triacetyloxyhydrochinon übergeführt:

Zu diesem Zweck trägt man langsam 150 g Chinon (über Calciumchlorid getrocknet) in ein Gemisch von 400 g Essigsäureanhydrid und 10 cm³ konz. Schwefelsäure ein, wobei die Temperatur 40° nicht überschreiten soll. Die Lösung wird unter Rühren in viel kaltes Wasser eingegossen. Das Triacetylhydrochinon wird zunächst als Öl ausgeschieden, erstarrt aber schnell zu einem grobkörnigen, gelblichweißen Produkt. Dieses wird abfiltriert, mit viel Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert (Schmp. 97°). Die Ausbeute beträgt, bezogen auf Hydrochinon, etwa 80–85%.

Für die Reindarstellung des Oxyhydrochinons wird das Triacetylprodukt in Wasserstoffatmosphäre in saurer oder alkalischer Lösung verseift.

Bei gasanalytischen Arbeiten kann man für das Ansetzen der Absorptionslösung direkt das Triacetylprodukt verwenden: 110 g Kaliumhydroxyd werden in wenig Wasser gelöst, auf 200 cm³ aufgefüllt und unter Ausschluß von Luftsauerstoff 40 g Triacetyloxyhydrochinon zugegeben, die sich nach kurzem Umschütteln klar auflösen. Die Lösung ist für eine Orsatfüllung ausreichend.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 81, 1247 [1898].