

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, 345 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 *Ilhney* 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 Bromwirkung 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 -Eläostearinsäuretriglycerid.

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 $\frac{1}{2}$ 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 verschieden 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 Bromwirkung 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-Trioxylbenzol) hat sich als Sauerstoffabsorptionsmittel in vielen Fällen sehr gut bewährt. Für diesen Zweck wurde es erstmalig von *F. Henrich*¹⁾ vorgeschlagen, und für seinen Gebrauch hat der Verfasser gemeinschaftlich mit *A. Block*²⁾ das günstigste Oxyhydrochinon-Alkali-Verhältnis ermittelt. Der Vorteil liegt vor allem darin, daß es im Gegensatz zu Pyrogallol 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 Triacetylderivates 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

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° 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. Thiele*³⁾ 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].

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

²⁾ Gas- u. Wasserfach 78, 645 [1935].

Der Absorptionskoeffizient der Lösung beträgt $25 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{cm}^3 \text{ Lösung}$; ihre Absorptionsgeschwindigkeit für Sauerstoff ist nahezu gleich der der günstigsten alkalischen Pyrogallol-Lösung. Da sie kein Kohlenoxyd abspaltet, eignet sie sich für die analytische Untersuchung sämtlicher sauerstoffreichen Gase, wie von hochkonzentriertem Sauerstoff oder Knallgas. Eine Beeinflussung der Versuchswerte durch die Anwesenheit anderer Gase, z. B. Kohlenoxyd, Wasserstoff oder gesättigten Kohlenwasserstoffen, findet nicht statt.

Dr.-Ing. H. Brückner,
Gasinstitut an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

RUNDSCHAU

Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie¹⁾.

Die Kommission besteht aus dem Vorsitzenden G. P. Baxter, Cambridge (Mass. V. St. A.), O. Hönigsmid, München, und P. Lebeau, Paris. Der Bericht umfaßt die zwölf Monate vom 30. September 1935 bis 30. September 1936.

Änderungen gegenüber 1936 sind eingetreten beim Kohlenstoff (von 12,00 zu 12,01), Rubidium (von 85,44 zu 85,48), Gadolinium (von 157,3 zu 156,9), Blei (von 207,22 zu 207,21) und Uran (von 238,14 zu 238,07). (2)

¹⁾ Aus Ber. dtsch. chem. Ges. A 70, 43 [1937].

Kampf dem Verderb: Seifenersparnis durch Normung von Wasserenthärtungsmitteln und Prüfverfahren.

Daß hartes Wasser für die technische und häusliche Wäscherei einen erheblichen Seifenverbrauch bedingt, ist seit Jahren bekannt: 100 l eines Wassers von 10° dH machen allein 150 g Seife, zu deren Herstellung erhebliche Mengen ausländischer Fette benötigt werden, wirkungslos. Zur Vermeidung solcher Seifenverluste wird schon vielfach, aber noch nicht in ausreichendem Maße, eine Enthärtung des Wassers mit Hilfe von chemischen Zuschlägen vorgenommen. Um nun den Verbrauchern eine bestimmte Gütestufe der im Handel befindlichen Enthärtungsmittel zu gewährleisten, hat der Textilnorm in Gemeinschaft mit dem Fachnormenausschuß Chemie und der Fachgruppe für Wasserchemie im Verein Deutscher Chemiker durch Normblätter (DIN 8101—8106) einen Bewertungsmaßstab und eine Prüfmöglichkeit nach einheitlichen Richtlinien geschaffen, durch deren Beachtung das erstrebte Ziel erheblich näher gerückt wird. (1)

¹⁾ S. Chem. Fabrik 8, 421 [1935].

Spektroskopie, Interferometrie, Nephelometrie u. Refraktometrie. XVI. Ferienkurs im Zoologischen Institut der Universität Jena vom 11.—17. März 1937.

Veranstaltet von Prof. Dr. P. Hirsch, Oberursel i. Taunus, und Dr. F. Löwe, Jena, unter Mitwirkung von Dr. Ramb, Jena. Teilnehmergebühr: I. Teil 20,— RM., II. Teil 30,— RM.; für Studierende deutscher, österreichischer und Schweizer Hochschulen: I. Teil 7,— RM., II. Teil 10,— RM. Anmeldung bis spätestens 9. März bei Herrn A. Kramer, Jena, Wilhelm-Frick-Straße 72. (4)

PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Prof. Dr. E. Blanck, Direktor des Agrikulturchem. und Bodenkundl. Instituts der Universität Göttingen, feierte am 14. Februar seinen 60. Geburtstag.

Direktor C. A. Clemm, Berlin, Leiter der Wirtschaftsgruppe „Chemische Industrie“, Vorstandsmitglied der Kali-Chemie A.-G., blickt am 1. März auf eine 25jährige Tätigkeit bei dieser Firma zurück.

Ernannt: Prof. Dr. A. Butenandt, bisher Ordinarius der organischen Chemie an der T. H. Danzig, jetzt zum Direktor und Prof. des K. W.-I. für Biochemie, Berlin-Dahlem¹⁾.

Dr. K. Clusius, planmäßiges a. o. Prof., wurde unter Ernennung zum o. Prof. in der Philosoph. Fakultät, II. Abteilung, der Universität München der Lehrstuhl für physikalische Chemie²⁾ übertragen.

¹⁾ Diese Ztschr. 49, 718 [1936]. ²⁾ Ebenda 49, 266 [1936].

Nachtrag.

D'Ans u. P. Höfer: Über das System $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$.

Leider ist versehentlich versäumt worden, die Bestimmungen der Löslichkeiten von Gips in Phosphorsäurelösungen bei 25° von Taber, J. phys. Chem. 10, 626—629 [1906], und Stollenwerk, diese Ztschr. 40, 617 [1927] zu erwähnen.

Die von beiden Autoren gefundenen Löslichkeiten weichen in nicht zu deutender Art von unseren Befunden ab. Die Werte sind bei hohen Phosphorsäurekonzentrationen zu niedrig, wobei die Werte von Taber besser als die von Stollenwerk mit den unsrigen übereinstimmen.

Dr. habil. H. W. Kautsky, nichtbeamtetem a. o. Prof., wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. in der Mathematisch-Naturwissenschaftl. Abt. der Philosoph. Fakultät der Universität Leipzig der Lehrstuhl für anorganische Strukturchemie³⁾ übertragen.

Berufen: Direktor Dr. W. Hentrich, Düsseldorf, früher Leiter der Wissenschaftl. Abteilung in Düsseldorf der Henkel & Cie. G. m. b. H., jetzt Leiter des Wissenschaftl. Zentral-laboratoriums in Rodleben, in den Vorstand der zum Henkel-Konzern gehörenden Deutschen Hydrierwerke A.-G., Rodleben b. Dessau.

Prof. Dr. F. Wever, Abteilungsvorsteher des K. W.-I. für Eisenforschung, Düsseldorf, erhielt einen Ruf an die Universität Göttingen als o. Prof. und Leiter eines Instituts für Metallkunde, den er mit Rücksicht auf die z. Z. vordringlichen Aufgaben und Arbeiten des Instituts ablehnte.

Von amtlichen Verpflichtungen entbunden: Prof. Dr. P. Horrmann, Abt. für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der T. H. Braunschweig, auf seinen Antrag. — Dr. habil. E. Rupp, o. Prof. der Pharmazie in der Philosoph. Fakultät der Universität Breslau und Direktor des Pharmazeut. Instituts, wegen Erreichung der Altersgrenze.

Gestorben: Dr. K. Albrecht, Wiesbaden, langjähriges Mitglied des V. D. Ch., am 23. Januar. — Direktor Dr. Pieper, Vorstandsmitglied der Firma Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf. — Geh. Medizinalrat Dr. R. Sommer, emer. Prof. für Psychiatrie in Gießen und ehemals Leiter der Universitätsnervenklinik, Gießen, langjähriger erster Vorsitzender und Geschäftsführer der Gesellschaft Liebig-Museum, als welcher er sich um die Liebig-Forschung große Verdienste erworben hat, im Januar im Alter von 72 Jahren.

Ausland.

Priv.-Doz. Dr. Ph. Gross wurde zum a. o. Prof. für physikalische und theoretische Chemie an der Universität Wien bestellt.

³⁾ Diese Ztschr. 49, 254 [1936].

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Magdeburg-Anhalt. Besichtigungsveranstaltung am 15. Dezember 1936. Teilnehmer: 9 Mitglieder.

Besichtigung der Mälzerei und Brauerei Gebr. Niemann, Staßfurt, Führung durch Brauereidirektor Dr. Thomas.

Jahreshauptversammlung am 13. Januar 1937 im Restaurant Eitel in Magdeburg. Vorsitzender: Dr. H. Ramstetter. Teilnehmer: 36 Mitglieder und 18 Gäste.

Geschäftliche Sitzung: Tätigkeitsbericht, Kassenbericht, Rechnungsprüfung.

Dr. Weiß, Direktor der Städt. Chemischen Untersuchungsanstalt, Magdeburg: „Kampf dem Verderb unter besonderer Berücksichtigung der Lebensmittel.“

Bezirksverein Niederrhein. Jahreshauptversammlung am 19. Januar 1937 im Tivolihaus, Krefeld. Vorsitzender: Dr. Hüttenes. Anwesend: 14 Mitglieder.

Bericht des Vorsitzenden über das abgelaufene Vereinsjahr und die Veranstaltungen. Der Bezirksverein zählt 226 Mitglieder. Bericht des Kassenvorstands, Dr. v. Ferrier, und Kassensprüfung, Entlastung des Vorstandes.

Den neuen Vorsitz übernahm Direktor Dr. Laux, der als stellvertretenden Vorsitzenden Dr. Stockmann, als Schrift-