

Versuchsreihe III.

Zeitversuche mit Hildtscher „Jodlösung“ unter Bestimmung der „genauen Jodzahl“

Ein- wage in g	„Jod- lösung“ Menge, Art	Einwir- kungs- dauer in Stunden	Verbr. in ccm $\frac{1}{10}n$ $Na_2S_2O_3$	Dem JH entpr. Jod in ccm $\frac{1}{10}n$ $Na_2S_2O_3$	Überschuß in Prozen- ten d. an- gewandten Jodmenge	J.-Z.	„Ge- naue J.-Z.“
Ölsäure.							
0,2550	5 ccm	$\frac{1}{120}$	18,48	0,5	26	92,0	87,2
0,2502		$\frac{1}{60}$	18,84	0,5	25	95,6	90,6
0,2587	„Hildt- g.“	$\frac{5}{60}$	19,44	0,5	22	95,4	90,6
0,2663	entsprechend	$\frac{1}{4}$	20,01	0,7	20	95,2	88,6
0,2675	24,97 ccm	1	18,89	0,7	21	96,2	89,6
0,2638	$\frac{n}{10}Na_2S_2O_3$	2	20,12	0,8	20	97,2	89,6

Die energische Wirkung der Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff wird durch den ersten Versuch der Versuchsreihe III besonders illustriert, wonach bei „Ölsäure“ bei einer Einwirkungs-
dauer von 30 Sekunden die Jodzahl 92 erhalten wird und bereits
Substitution erfolgte. Im allgemeinen findet ein stetes Anwachsen
der Jodzahlwerte mit zunehmender Einwirkungs-
dauer statt.

Schließlich sei eine im Jahre 1914 in dieser Zeitschrift veröffent-
lichte, durch besondere Gründlichkeit sich auszeichnende Arbeit von
W. Meigen und A. Winogradoff⁹⁾, welche Hildt ebenfalls über-
sehen hat, herangezogen. Meigen und sein Mitarbeiter haben unter
anderem auch Jodzahlbestimmungen reiner Ölsäure mit den drei
nachstehenden Tetrachlorkohlenstoff-Chlorjodlösungen ausgeführt.

1. Eine Chlorjodlösung, in der Jod und Chlor in äquivalenten
Mengen vorhanden waren (Also ähnlich wie in der Hildt-
lösung.) 2. Eine Chlorjodlösung mit einem Chlorüberschuß von
10% und 3. eine Chlorjodlösung mit einem Jodüberschuß von 2%.

Mit diesen neutralen Lösungen bestimmten nun Meigen und
Winogradoff die Jodzahl reiner Ölsäure und fanden nicht nur
bei Gegenwart eines Überschusses an Chlor die Jodzahl viel zu hoch
(105,4), sondern auch bei Anwendung einer Lösung, die Jod und
Chlor in genau äquivalentem Verhältnis enthielt (100,2 und 99,5).
Nur bei Anwendung einer Chlorjodlösung mit einem Jodüberschuß
von 2% wurden mit den theoretischen Werten gut übereinstimmende
Jodzahlen erhalten. Die genannten Chemiker zogen hieraus den
Schluß, daß Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff nicht nur als einheit-
liche Verbindung auf die ungesättigte Säure einwirkt, sondern daß
es zum Teil in seine Bestandteile gespalten ist und diese auch für
sich mit der Fettsäure in Reaktion treten. Meigen und Winogra-
doff haben den Vorschlag von Marshall nicht berücksichtigt, da die
Arbeit dieser beiden Chemiker der Hauptsache nach andere Ziele hatte.

Die Ergebnisse von Meigen und Winogradoff gelten auch für
die Hildt-Lösung und bestätigen die oben angeführten Versuchs-
reihen. Zu einem günstigeren Ergebnis müßten, den Angaben von
Meigen und Winogradoff entsprechend, Versuche mit der „dritten
Chlorjodlösung“, mit einem Überschuß von Jod, führen.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die im Schrifttum wiederholt erfolgten Vorschläge, eine Lösung
von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff an Stelle der
gebräuchlichen Hübl- oder Wijs-Jodlösung zur Bestimmung der
Jodzahl der Fette zu verwenden, sind praktisch bedeutungslos.

Aus den Versuchsergebnissen mit Lösungen von Jodmonochlorid
in Tetrachlorkohlenstoff ist folgendes zu entnehmen:

1. Die zu erhaltenden Werte stimmen im allgemeinen weder
mit den Hübl- noch mit den Wijs-Jodzahlen überein; sie liegen
meistens höher als die letzteren.

2. Nur bei nichtgenügendem Halogenüberschuß sind Zahlen
erhältlich, die entweder den Hübl- oder den Wijs-Jodzahlen
nahe- oder gleichkommen.

3. Neben der Halogenaddition findet im Gegensatz zu den
Angaben von Marshall, je nach der Höhe des Halogenüber-
schusses und der Versuchsdauer in geringem oder nennenswertem
Maße auch Halogensubstitution statt.

4. Übereinstimmende Werte können, wie aus den tabel-
larischen Übersichten hervorgeht, nur bei Einhaltung bestimmter
Versuchsbedingungen erhalten werden.

Die angeführten Versuchsergebnisse gestatten auch eine völlige
Klärung der sich widersprechenden Angaben im Schrifttum, wonach
man mit einer Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlen-
stoff „Hüblwerte“ [Hildt, 1918], höhere Werte als nach der Hübl-
methode [Hunt, 1902] oder „Wijswerte“ [Marshall, 1900] erhalten
soll. Eine andere Ziele verfolgende Arbeit, von Meigen und
Winogradoff (1914), konnte, soweit es erforderlich war, mit
herangezogen und bestätigt werden. [A. 182.]

⁹⁾ W. Meigen und A. Winogradoff, Zeitschr. f. angew. Chem. 27,
1, 241 [1914].

Personal- und Hochschulschriften.

Dr. A. Kratzer hat sich als Privatdozent für theoretische Physik
in München habilitiert.

Es wurden berufen (ernannt): Dr. phil. F. Paneth, a. o.
Prof. an der Universität Hamburg, als Abteilungsvorsteher am che-
mischen Institut der Universität Berlin; Dr. F. Schäfer, a. o. Prof.
u. Direktor des Statistischen Amtes in Dresden, zum Honorarprofessor
an der Technischen Hochschule in Dresden; Dr. Tourneaux von der
Universität Montpellier zum Prof. der Chemie an der Universität Besançon.

Gestorben sind: Kommerzienrat Dr. Dorn, früherer Direktor
der Firmen Siegle & Co. und Kast & Ehinger, Farbenfabriken, Stutt-
gart, am 26. 8. — Th. Helander, seit 1907 Hütteningenieur und
Chemiker beim Eisenwerk Riddarhytte A.-B., seit 1914 Verwalter ihres
Werkes Gisslarbo, Schweden, am 6. August, 39 Jahre alt. — Prof.
Dr. C. Isenkræhe am 12. August in Trier. — Ing. E. Rasmussen
in Helsingborg, Schweden, 32 Jahre alt. — A. Stahlacke, Ober-
ingenieur der Sulfittstoffabrik Svanö A.-B., in Svanöbruk, Schweden,
im Alter von 52 Jahren. — Kommerzienrat C. Trapp, Mitbegründer
der Trapp & Münch A.-G., Fabrik photographischer Papiere, in Fried-
berg, Hessen, im Alter von 78 Jahren.

Aus der Technik.

Ein neues Handelsgas.

Wie uns mitgeteilt wird, beabsichtigt eines unserer bekannten
Hüttenwerke demnächst mit der Herstellung von Methan (Sumpfgas,
Vulkangas) zu beginnen. Da bis jetzt dieses Gas in größeren Mengen
im Handel nicht zu haben war, so bedeutet die nun ins Leben tretende
neue Fabrikation eine Erweiterung unserer Industrie der verflüssigten
und verdichteten Gase. Das Methan wird in den bekannten Stahl-
flaschen üblicher Größe und auf 125—150 Atmosphären komprimiert
in Verkehr gebracht werden. Da die bekannten Wasserstoff-Stahl-
flaschen auch zur Füllung mit Methan ohne weiteres verwendet werden
können, so brauchen weder neue Flaschen angeschafft, noch Ände-
rungen an Ventilen vorgenommen zu werden.

Methan ist ein schwach riechendes, physiologisch anscheinend
fast indifferentes Gas mit einem Heizwert von etwa 9000 Wärmeein-
heiten im Kubikmeter. Sein Heizwert ist mithin mehr als dreimal
so hoch wie der des Wassergases und zweimal so hoch wie der des
besten Leuchtgases. Die Benutzung des Methans hebt vollkommen
die schädlichen Wirkungen der sog. „Sperrstunden“ auf und macht
unabhängig von Betriebsstörungen und Arbeitseinstellungen in den
Gasanstalten. Das Methan kann direkt aus der Stahlflasche vermittelt
eines Reduzierventils entnommen und der Verbrauchsstelle, z. B. dem
Beleuchtungskörper (Gasglühlicht) oder dem Gaskocher oder Gasofen
zugeführt werden, ohne daß es nötig ist, das aus der Flasche strö-
mende Methan durch Zwischenschaltung irgendwelcher Vorrichtung
zu reinigen oder zu homogenisieren. Denn da das Methan bei seiner
Gewinnung vermittelt Verflüssigung bei tiefen Temperaturen von
sämtlichen flüssigen Kohlenwasserstoffen befreit wird, so ist es ganz aus-
geschlossen, daß einzelne Fraktionen des Stahlflascheninhaltes verschie-
dene Zusammensetzung haben. Aus den mit der Fabrikation zusamen-
hängenden Gründen ist das in Verkehr gelangende Methan völlig frei von
Schwefel- und Cyan-Verbindungen, so daß das Gas ohne jeglichen schäd-
lichen Einfluß auch auf empfindliche Pflanzen, Bijouteriewaren usw. ist.

Es ist daher damit zu rechnen, daß sehr bald das Methan in Haus-
haltungen, Gastwirtbetrieben, im Kleingewerbe, in Laboratorien und
überall dort Eingang finden wird, wo man selbst beim Versagen der Gas-
anstalten mit Leucht- und Heizgas versorgt bleiben will, und daß daher die
Stahlflaschen mit Methan zum „eisernen Bestande“ im buchstäblichen
Sinne des Wortes in solchen Betrieben werden, wo man auf jeden Fall vom
Ausbleiben des Gases, aus welcher Ursache es auch sei, gesichert sein will.

Eine „Normalflasche“ von 40 Litern, wie solche zum Transport
von Wasserstoff überall in Benutzung steht, enthält 5—6 ccm kom-
primiertes Methan, welches im Gebrauche und dem Heizwerte nach
12 ccm besten städtischen Leuchtgases entspricht. Methan läßt sich
ohne weiteres in den meisten Gasglühlichtlampen, ob stehend oder
hängend, und auch als Preßgas verwenden. Auch die meisten Koch-
und Heizgasapparate und Laboratoriumsbrenner können ohne weiteres
mit Methan betrieben werden. Wie sparsam dabei das Methan im
Gebrauche ist, ersieht man daraus, daß man, um eine vollkommene
Verbrennung zu erzielen, der Lampe oder dem Kochapparate, welche
gewöhnlich auf eine bestimmte Luftzufuhr eingestellt sind, knapp die
Hälfte der üblichen Leuchtgasmenge zuzuführen braucht.

Besonders willkommen wird das Methan überall dort sein, wo
ein Anschluß an eine Gasanstalt nicht vorhanden oder nicht möglich
ist, wie z. B. auf Dörfern, Gütern, Villen, in Fabrikbetrieben außer-
halb der Städte, in Eisenbahnzügen, auf Schiffen usw.

Nach Versuchen von Prof. Hermann Richter im Hamburg
eignet sich Methan besonders gut zur autogenen Bearbeitung von
Kupfer, Messing, Aluminium und ähnlichen leicht schmelzenden
Metallen, weil das Methan trotz seines überaus hohen Heizwertes mit
dem Sauerstoff eine sehr milde Flamme ergibt.

Der Vertrieb des Methangases liegt zurzeit in Händen der Firma
Fritz Hamm, G. m. b. H., Düsseldorf, Bismarckstr. 44—46, und zwar
wird er von einer rechtsrheinischen Abfertigungsstelle im unbesetzten
Gebiet stattfinden, so daß Ausfuhrbestimmungen und Zulaufgeneh-
migungen nicht benötigt werden.