

Trotzdem nach A. Werners Erfahrungen die optisch-aktiven, mit Hilfe von Weinsäure gespaltenen Isomeren seiner Ammine durch Verreiben mit Salzsäure in der Kälte meistens nicht racemisiert werden, ist diese Gefahr wohl nicht ausgeschlossen, und der vorliegende negative Befund kann als definitiv beweisend noch nicht angesehen werden. Weitere Versuche sollen sich mit der Auffindung anderer geeigneter Platin(II)-Verbindungen⁷⁾ und möglichst mit der Verwendung anderer Spaltungsmethoden beschäftigen.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N.

222. H. P. Kaufmann: Die Ermittlung der Zusammensetzung von Holzölen mit Hilfe der Rhodanzahl.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. Mai 1926.)

Eine Anzahl ungesättigter Verbindungen lagert Brom nicht an, so z. B. das Tetraphenyl-äthylen¹⁾, die Benzal-malonsäure²⁾ und das α -Phenyl-zimtsäurenitril³⁾. Sogar die als „aktiv“ bezeichnete Doppelbindung der Enole kann gegenüber Brom indifferent sein⁴⁾. Mein Bestreben ging nun dahin, das anomale Verhalten derartiger Stoffe gegenüber Brom bei der quantitativen Analyse von Gemischen mehrerer ungesättigter Verbindungen auszuwerten. Um die Differenzierung im Verhalten gegenüber dem Halogen in möglichst zahlreichen Fällen herbeizuführen, ist es wünschenswert, dieses unter gemäßigten Versuchsbedingungen zur Anwendung zu bringen. Für die Reaktivität ist neben anderen Faktoren vor allem das Lösungsmittel von Bedeutung. Brom, gelöst in Chloroform, ist aktiver als die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. Bei Ausschluß des Lichtes wirkt Brom in letztgenanntem Lösungsmittel äußerst milde; bei Belichtung ist das Gegenteil der Fall. Als besonders geeignet für die Bromometrie organischer Stoffe empfahl ich⁵⁾ eine Lösung des Broms in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist. In dieser ist das Brom als Polybromid locker gebunden; darauf deutet die Farbe der Lösung, die geringe Brom-Tension und die außerordentliche Titer-Beständigkeit hin. Die Anwendung dieser Lösung bei dem praktisch wichtigsten Fall der Analyse eines Gemisches ungesättigter Stoffe, der Fett-Analyse, führte zu Werten, die den Jodzahlen entsprechen. Nur bei tiefer Temperatur (-15^0) haben wir eine Differenzierung in der Brom-Aufnahme feststellen können, doch

⁷⁾ Es ist zu erwarten, daß die von G. A. Barbieri beschriebenen, den Bordisalicylaten analogen Palladiumdisalicylate (R. A. L. **23**, I 880 [1914]) in optische Isomere spaltbar sind. Dies soll noch untersucht werden. Versuche, entsprechende Platin(II)-salicylate darzustellen, scheiterten an der Reduzierbarkeit des Platins(II) zu metallischem Platin.

¹⁾ H. Biltz, A. **296**, 230 [1897].

²⁾ Claisen und Crismer, A. **218**, 240 [1883].

³⁾ K. H. Bauer, B. **37**, 3317 [1904].

⁴⁾ H. P. Kaufmann und Mitarbeiter, B. **55**, 2255 [1922]; A. **429**, 247 [1922]; B. **56**, 2521 [1923], **58**, 216 [1925].

⁵⁾ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **35**, 32 [1925]; Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel **51**, I [1926].

erwiesen sich diese Jodzähl-Bestimmungsmethoden bei tiefer Temperatur als nicht allgemein anwendbar und in der Ausführung unständig.

Eine schärfer ausgeprägte selektive und partielle Anlagerung an mehrfache Bindungen fanden wir bei dem halogen-ähnlichen Rhodan. Unsere Beobachtung, daß Rhodan zu Additionsreaktionen befähigt ist⁶⁾, wurde von anderer Seite bestätigt⁷⁾. Die mittlerweile bei zahlreichen Stoffen angewandte Methode ergibt für das unterschiedliche Verhalten mehrfacher Bindungen ein viel mannigfaltigeres Bild. Um den Vergleich zu ermöglichen, müssen völlig einheitliche Versuchsbedingungen, vor allem gleiche Lösungsmittel, gleiche Konzentrationen und gleiche Belichtungs-Verhältnisse angewandt werden. Der Einfluß des Lichtes machte sich in manchen Fällen ausschlaggebend bemerkbar. Im Dunkeln lagern folgende Stoffe in Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung Rhodan an: Äthylen (schwer), Butylen, Phenyl-acetylen, Tolan; Anethol, Safrol; Allylalkohol; Ölsäure und Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure, Ricinolsäure und Ricin-elaidinsäure; Acetessig-ester, Acetyl-dibenzoyl-methan, Diacetyl-bernsteinsäure-äthyl-ester ($\alpha_1\beta$), Formyl-phenyl-essigester (γ); Antipyrin, Pinen. Keine Addition erfolgte unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen bei: Acetylen, Styrol, Stilben (im Dunkeln); Crotonsäure, Fumar- und Maleinsäure, Zimtsäure und deren Methylester, Zimtaldehyd; Diacetyl-bernsteinsäure-ester ($\alpha_2\beta$ und α); Stearolsäure und Behenolsäure. Daß bei Belichtung die Verhältnisse anders liegen können, zeigen die drei erstgenannten Stoffe, die Rhodan bei Belichtung binden⁸⁾.

Besonderes Interesse verdient die partielle Addition des Rhodans an Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen. Die Linolsäure, ihr Methylester und ihr Glycerid addieren 2 Mol. Brom, dagegen nur ein Mol. Rhodan⁹⁾. Liegt also ein Gemisch aus dem Glycerid der Linolsäure, Glyceriden ungesättigter Fettsäuren, die Rhodan quantitativ anlagern (z. B. Ölsäure) und indifferenten Stoffen vor, so läßt sich der Prozentgehalt der einzelnen ungesättigten Bestandteile aus den Mengen des angelagerten Broms und Rhodans berechnen. Da der Verbrauch von Rhodan bei Anwendung geeigneter Lösungsmittel auf titrimetrischem Wege leicht zu ermitteln ist (Rhodanometrie¹⁰⁾), so gestalten sich derartige Analysen sehr einfach. Sie sind mit Erfolg durchgeführt worden bei der Bestimmung der ungesättigten Bestandteile vieler Fette. Das vorliegende Versuchsmaterial ist mittlerweile derart erweitert worden, daß es berechtigt erscheint, nunmehr den Begriff der Rhodanzahl einzuführen. Die Rhodanzahl gibt die Menge des angelagerten Rhodans in Prozenten des benutzten Fettes an. Will man zur Berechnung der Mengenverhältnisse die sog.

⁶⁾ H. P. Kaufmann, D. R. P. 404175 [1922]; H. P. Kaufmann und J. Liepe, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**, 139 [1923]; B. **56**, 2514 [1923], **57**, 923, 928, 934 [1924].

⁷⁾ F. Challenger, Soc. **123**, 1046 [1923], **127**, 1039 [1925]; E. Söderbäck, A. **443**, 142 [1925]. ⁸⁾ vergl. Söderbäck, l. c.

⁹⁾ H. P. Kaufmann und H. Wette, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **35**, 675 [1925]. Über andere Beispiele der partiellen Rhodan-Anlagerung, z. B. auf dem Gebiet der ätherischen Öle, berichten wir in Kürze.

¹⁰⁾ H. P. Kaufmann und P. Gärtner, B. **57**, 925 [1924]; H. P. Kaufmann und G. Wolff, B. **57**, 934 [1924].

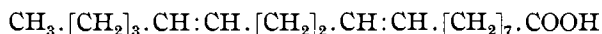
rhodanometrische Jodzahl ermitteln, so wird die Rhodanzahl mit dem Faktor 2.186 multipliziert. Der Vergleich von Rhodanzahl und Jodzahl wird aus folgender Tabelle ersichtlich:

Rhodanzahl (Rh.-Z.), Jodzahl (J.-Z.) und rhodanometrische Jodzahl (J.-Z. r.),
 $J.-Z. r. = 2.186 \times Rh.-Z.$

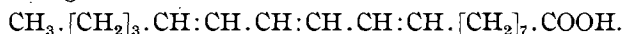
Fett	Rh.-Z.	J.-Z. r.	J.-Z.
Cocosnußöl	4.3	9.4	9.5
Kopraöl	4.4	9.6	9.7
Palmkern-Fettöl	7.9	17.2	17.5
Kakaobutter	17.1	37.5	37.5
Erdnußöl	32	70.1	89.3
Olivenöl	35	76.5	80.8
Sesamöl	35.2	77.4	107.1
Maisöl	35.3	77.6	111.7
Rüböl	35.4	77.8	105.9
Mohnöl	36	78.7	133.6
Ricinusöl	37.2	81.5	82.6
Sonnenblumenöl	37.9	82.9	127.7
Sojabohnenöl	38.3	83.65	131.1
Mandelöl	38.9	85.2	97.9
Holzöl	39.9	87.4	155
Lebertran	46.8	102.5	163.5
Leinöl	49.7	110	184.9

Bei Fetten, deren ungesättigte Bestandteile sich gegenüber Rhodan in gleicher Weise verhalten wie gegenüber Brom, ist die Rhodanzahl der Jodzahl äquivalent. Je größer jedoch die Diskrepanz der beiden Werte ist, je höher ist der Prozentsatz an Glyceriden mit mehreren Doppelbindungen, die sich gegenüber Rhodan anders verhalten als gegenüber dem Halogen.

Ein besonders interessantes Beispiel der partiellen Anlagerung des Rhodans bietet die Elaeo-stearinsäure. Sie ist als Glycerid im chinesischen Holzöl (Tungöl) enthalten, das aus dem Samen des Ölfirnisbaumes (*Elaeococca vernicia*) gewonnen wird. Bis vor kurzem schrieb man der Elaeo-stearinsäure, die in zwei stereoisomeren Formen (α und β) bekannt ist, die Struktur:



zu. Demnach wäre die Elaeo-stearinsäure mit der Linolsäure isomer. Bei der refraktometrischen Untersuchung der Elaeo-stearinsäure und ihrer Glyceride fanden jedoch vor kurzem J. Böeseken und H. Ravensway¹¹⁾ überraschend hohe Werte, die auf die Gegenwart von drei Doppelbindungen hinweisen. Sie stellten deshalb für die Säure die nachstehende Formel auf, verwiesen sie also in die Reihe der Säuren mit 3 Doppelbindungen, der die Linolensäuren angehören:



Gegen die Ansicht der letztgenannten Forscher schienen die Jodzahlen zu sprechen, die sowohl bei dem Glycerid als bei der freien Säure Werte er-

¹¹⁾ R. 44, 241 [1925]; C. 1926, I 132.

geben, die auf 2 Doppelbindungen stimmen. Wir sind nun der Aufgabe nachgegangen, Brom erschöpfend anzulagern und gleichzeitig zu untersuchen, wie sich Rhodan gegenüber den 3 konjugierten Doppelbindungen der Elaeo-stearinsäure verhält.

Anlagerung von Rhodan an Elaeo-stearinsäure.

Das benutzte Präparat wurde in der Weise dargestellt, daß man aus Holzöl (Kahlbaum) zunächst durch Zugabe von Jod in einer Lösung von Ligroin und Belichtung das Glycerid der β -Elaeo-stearinsäure herstellte¹²⁾. Nach öfterem Umkrystallisieren verseifte man dieses in üblicher Weise unter sorgfältigem Ausschluß der Luft und krystallisierte die rohe Säure aus Äthylalkohol und Methylalkohol um. Sie stellte nach dieser Behandlung schneeweiße, schuppige Krystalle vom Schmp. 72.5° vor. Die Angabe der Literatur, daß die Säure unverändert wochenlang beständig ist, konnte nicht bestätigt werden. Trotz Aufbewahrung unter Kohlendioxyd und Ausschluß des Lichtes traten schon nach wenigen Stunden Veränderungen ein, die allerdings weder am Schmelzpunkt noch an der Löslichkeit in Chloroform oder Alkohol zu erkennen waren. Sie wurden aber bemerkbar bei dem Versuche, die Säure in Tetrachlorkohlenstoff zu lösen. Hier blieben geringe Mengen polymerisierter Anteile als gallertartige Masse ungelöst. Für die Frage der Polymerisations-Erscheinungen der Holzöle, die in jüngster Zeit öfters erörtert wurden¹³⁾, erscheint die Isolierung dieser in Tetrachlorkohlenstoff schwer löslichen primären Umwandlungsprodukte ratsam. Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde ein gut lösliches Präparat in der Weise gewonnen, daß die Säure in reinstem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel bei mäßiger Temperatur (ca. 30°) im hohen Vakuum abgesaugt wurde. Darauf brachte man die flockige Masse unter Kohlensäure in den mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsiccator, evakuierte und benutzte das Präparat nach 1 Stde. zum Versuch. An Stelle des Absaugens des Tetrachlorkohlenstoffs kann auch ein Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel treten. Eine derart hergestellte β -Elaeo-stearinsäure zeigte bei 74° den Brechungsindex $n_D = 1.5000$ — ein Wert, der mit dem von Böeseken und Ravensway gefundenen nahezu übereinstimmt.

Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen der Anlagerung von Rhodan und Brom löste man 1.640 g des Präparates in Tetrachlorkohlenstoff, füllte in einem Meßkölbchen auf 100 ccm auf und pipettierte die gebrauchten Mengen heraus. Zur Untersuchung der Anlagerung des Rhodans versetzte man 30 ccm der Lösung, enthaltend 0.3492 g Säure, mit 70 ccm einer ungefähr n_{10} -Rhodan-Lösung in Eisessig. Über die Darstellung derartiger Normal-Lösungen des Rhodans ist früher ausführlich berichtet worden¹⁴⁾. Die Lösung stand im Dunkeln. Nach bestimmten Zeiten pipettierte man heraus und stellte die nicht verbrauchte Rhodan-Menge fest. Die erhaltenen Ergebnisse sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Zeit	3 Stdn.	4 1/2 Stdn.	18 Stdn.	48 Stdn.	3 Tage
J.-Z. r.	89.2	90.5	89.7	90.1	91.4

¹²⁾ A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, Bd. I, S. 294 (Verlag Springer, 1925).

¹³⁾ K. H. Bauer, Chem. Umschau **29**, 1 [1922], **32**, 3 [1925]; A. Eibner, ebenda **31**, 69 [1924]; E. Fonrobert und F. Pallauf, ebenda **33**, 41 [1926]; A. Grün, Z. Ang. **39**, 381 [1926]; J. Marcusson, Z. Ang. **35**, 543 [1922], **39**, 476 [1926]; B. **58**, 780 [1925]; W. Nagel und J. Grüß, Z. Ang. **39**, 10 [1926]; H. Wolff, Chem. Umschau **31**, 98 [1924], **33**, 70, [1926].

¹⁴⁾ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **35**, 675 [1925].

Berechnet man die rhodanometrische Jodzahl (J.-Z. r.), d. h. rechnet man die verbrauchte Rhodanmenge auf die äquivalente Menge Jod um, so ergibt sich ein Wert von durchschnittlich 90. Für die Absättigung einer Doppelbindung ist die theoretische Jodzahl 91. Somit ist bewiesen, daß Rhodan sich nur an eine von den drei Doppelbindungen anlagert. Die Reaktion ist bereits nach 3 Stdn. vollendet und schreitet auch im Verlauf von Tagen nicht fort.

Diese für die β -Elaeo-stearinsäure gefundene Tatsache gilt auch — dies ist für die Untersuchung der Holzöle wichtig — für das Glycerid der Säure. Dieses wurde nach dem eingangs erwähnten Verfahren dargestellt und in der bei der freien Säure beschriebenen Weise rhodanometrisch geprüft. Außerdem standen uns zum Vergleich zwei andere Präparate zur Verfügung¹⁵⁾, die aus Ligroin umkrystallisiert und über Kohlensäure getrocknet wurden. Das Ergebnis dieses Versuches meines Mitarbeiters E. Schnelle ist aus folgender Tabelle erkennbar:

Zeit	g Einwage	ccm n_{10} -Rhodan verbraucht	% Rhodan angelagert	J.-Z. (r.)
15 Stdn.	0.2142	14.57	50.2	86.3
16 „	0.2556	17.22	49.7	85.5
18 „	0.2346	15.90	50.0	86.0
24 „	0.0872	5.92	50.1	86.2

Hier beträgt demnach die rhodanometrische Jodzahl im Durchschnitt 86, die Theorie für die Addition an eine Doppelbindung ist 87.

Anlagerung von Brom an β -Elaeo-stearinsäure¹⁶⁾.

a) Absättigung von zwei Doppelbindungen: Zu diesem Versuch benutzte ich die Auflösung des Broms in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt war.

Zur Anwendung kamen 20 ccm der eingangs erwähnten Lösung, enthaltend 0.2328 g Säure. 75 ccm einer ca. n_{10} -Brom-Lösung in Methylalkohol-Natriumbromid setzte man zu, pipettierte aus dem im Dunkeln aufbewahrten Gefäß zu bestimmten Zeiten je 15 ccm heraus und ermittelte die Menge des nicht verbrauchten Broms.

Zeit	10 Min.	20 Min.	1 Stde.	2 Stdn.	6 Stdn.	15 Stdn.	24 Stdn.
J.-Z.	171	174	180	182	183	191	196

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bereits nach 1 Stde. ein Wert erreicht ist, der einer Anlagerung an zwei Doppelbindungen entspricht (Theorie 182).

Diese Jodzahl bleibt mehrere Stunden bestehen, und erst nach 15 Stdn. zeigt sich ein außerhalb der Fehlergrenze der Jodzahl-Bestimmung liegendes Überschreiten des Wertes, der Beginn einer sich sehr langsam vollziehenden Addition an die dritte Doppelbindung. Bei der üblichen Bestimmung der Jodzahl nach dem von mir angegebenen Verfahren¹⁷⁾ kommen derart lange Zeiten nicht zur Anwendung. Man wird daher auch in Zukunft die Jodzahl-Bestimmung sowohl der Elaeko-stearinsäure, ihres Glycerids, als auch der

¹⁵⁾ Für deren Überlassung danke ich den HHrn. Prof. Eibner und Prof. Bauer auch an dieser Stelle bestens.

¹⁶⁾ zum Teil von Frl. Lutenberg mitbearbeitet.

¹⁷⁾ Ztschr. f. Unters. d Nahrung- und Genußmittel 51, 3 [1926].

Holzöle auf die Menge des Halogens gründen, das an 2 Doppelbindungen angelagert wird.

Die gleichen Ergebnisse erzielte man mit dem Glycerid. Hier zeigte sich der Einfluß des für die Auflösung des Fettes benutzten Lösungsmittels. Wird Chloroform angewandt, so tritt das Überschreiten der für 2 Doppelbindungen berechneten Jodzahl schneller ein als bei der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff.

b) Anlagerung von Brom an drei Doppelbindungen: Zur Ab-sättigung der 3 konjugierten Doppelbindungen der Säure war es notwendig, Versuchsbedingungen anzuwenden, unter denen das Brom eine hohe Reaktivität zeigt. Dies ist bei einer Lösung des Broms in Tetrachlorkohlenstoff unter Einwirkung des Lichtes der Fall.

40 ccm der erwähnten Lösung der Säure in Tetrachlorkohlenstoff, enthaltend 0.4656 g Säure, füllte man mit ca. n_{10} -Brom-Lösung im gleichen Lösungsmittel auf 250 ccm auf. Der benutzte Tetrachlorkohlenstoff war Kahlbaumsches Präparat (pro analysi) und über Phosphorpentoxyd destilliert. Die in einem Gefäß aus Jenaer Glas befindliche Lösung setzte man in 50 ccm Entfernung dem Licht einer Uviol-Lampe aus. Nach bestimmten Zeiten wurden je 20 ccm herauspipettiert und die nicht verbrauchte Brom-Menge festgestellt.

Zeit (Min.)	5	10	20	30	40	50	60	70	80
J.-Z.	180	215	229	256	273	272	273	276	292
Acidität in ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. —	—	—	—	—	—	—	0.1	0.15	0.3

Die für drei Doppelbindungen berechnete Jodzahl beträgt 273. Sie ist bereits nach 40 Min. erreicht und bleibt kurze Zeit bei diesem Wert stehen. Bis zu diesem Zeitpunkt findet keine Substitution statt. Fügt man nach Zusatz von Kaliumjodid und Titration des ausgeschiedenen Jods Kaliumjodat hinzu, so erfolgte mit Stärkelösung keine Spur einer Blaufärbung. Erst nach Überschreiten des für drei Doppelbindungen berechneten Wertes fängt die Substitution und damit die Bildung von Bromwasserstoff an. Man könnte aus der im weiteren Verlauf des Versuches gebildeten Säuremenge die „wahre Bromzahl“, bzw. den entsprechenden Jodwert feststellen. Wir haben auf diese zur Vermeidung von Verlusten an Bromwasserstoff besondere Vorsichtsmaßregeln erfordernde Bestimmung verzichtet, da die Anlagerung des Broms an drei Doppelbindungen und die erst dann erfolgende Substitution einwandfrei zu erkennen waren. Aus diesem Versuch geht klar hervor, daß die Elaeo-stearinsäure, wie Böeseken und Ravensway angeben, drei Doppelbindungen enthält, also in die Reihe der Linolensäuren gehört. Alle Eigenschaften der Säure, des Glycerids und der Holzöle, vor allem die außerordentliche Neigung zur Polymerisation und Sauerstoff-Bindung, stehen mit diesem Ergebnis im Einklang.

Die Beobachtung, daß im Licht der Uviol-Lampe die Addition des Broms zunächst bevorzugt wird, verdanken wir dem Zufall, daß unsere Quecksilber-Quarz-Lampe gerade defekt war. Bei den ersten, mit dieser angestellten, orientierenden Versuchen trat gleichzeitig Substitution der Elaeo-stearinsäure ein, so daß wir uns bereits damit abgefunden hatten, die Menge des addierten Broms durch Bestimmung der „wahren Bromzahl“ zu ermitteln. Wir beschäftigen uns nunmehr mit der Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge der Lichtstrahlen auf konkurrierende Additions- und Substitutionsreaktionen.

Die Zusammensetzung des Holzöles.

Nach den bisherigen Angaben der Literatur bestehen die Holzöle aus den Glyceriden der Ölsäure und Elaeo-stearinsäure neben unverseif-

baren Anteilen. Die Mengenverhältnisse können sehr wechseln. Bisher wurden auf präparativem Wege von Cloez¹⁸⁾ 72% Elaeostearin, von Rathje¹⁹⁾ 75% Elaeostearin, von Fahrion²⁰⁾ 80–85% angegeben. Letzterer führt einen Gehalt von 8–10% Glycerid der Ölsäure an.

Da als ungesättigte Bestandteile nach den bisherigen Erfahrungen nur die Glyceride von Ölsäure und Elaeostearinsäure vorhanden sind, so liegt hier wieder ein Fall vor, wo aus Jodzahl und Rhodanzahl die Mengenverhältnisse der ungesättigten Bestandteile berechnet werden können. Zur Untersuchung kamen drei verschiedene Präparate. Die Ergebnisse — nach Titrationen des Hrn. E. Schnelle — sind aus folgender Tabelle erkenntlich:

Zeit in Stdn.	g Einwage	ccm n_{10}° (SCN) verbraucht	% Rhodan angelagert	J.-Z. (r.)
I. Präparat (von Prof. Bauer, Stuttgart, stammend), J.-Z. 155.				
6	0.2277	15.21	54.7	84.8
7 ^{1/2}	0.1537	10.58	56.4	87.4
14	0.1974	13.63	56.5	87.6
21	0.2172	14.87	56.1	86.9
22	0.2306	15.94	56.6	87.7
II. Präparat (Kahlbaum), J.-Z. 151 (K.)				
5	0.4338	26.43	51.2	77.3
7	0.2364	14.70	52.3	78.9
12	0.3920	24.25	52.0	78.5
16	0.3807	23.69	52.3	79.0
18	0.5007	31.00	52.1	78.6
III. Präparat (von Prof. Eibner, München, stammend), J.-Z. 161.3 (K.)				
5	0.1294	8.64	52.5	84.7
7	0.0978	6.65	53.5	86.3
16	0.1177	8.02	53.6	86.5
21	0.0872	5.92	53.4	86.2

Unter Zugrundelegung der Jodzahlen und Rhodanzahlen berechnen sich für die Zusammensetzung der Holzöle folgende Werte:

- I. 78.5% Elaeostearin,
22.8% Olein.
- II. 83.9% Elaeostearin,
7.6% Olein
8.5% Glyceride gesättigter Säuren und Unverseifbares.
- III. 87.1% Elaeostearin,
13% Olein.

Die Erkennung der Zusammensetzung der Holzöle ist auch für die Technik von Bedeutung. Im Jahre 1923 in Europa in einer Menge von 80000 Tonnen eingeführt, erfreuen sie sich infolge ihrer außerordentlichen Trockenfähigkeit einer ständig wachsenden Verbreitung. Da für die Eignung zu praktischen Zwecken, vor allem als Lackrohstoff, der Gehalt an Elaeo-

¹⁸⁾ C. r. 81, 69 [1875], 87, 501 [1876].

¹⁹⁾ Dissertat., Kiel 1909.

²⁰⁾ Chem. Umschau 24, 102, 117, 144 [1917], 25, 14, 27, 87 [1918].

stearin allein maßgebend ist, und sich dieser in der beschriebenen Weise leicht ermitteln läßt, so geht auch aus diesem Beispiel hervor, daß die Rhodanzahl der Fette die gleiche Beachtung beanspruchen darf wie die Jodzahl.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir die vorstehend beschriebenen Versuche und den weiteren Ausbau der Rhodanometrie möglich machte, sei auch an dieser Stelle mein Dank zum Ausdruck gebracht.

223. W. A. Roth, G. Naeser und O. Döpke:

Über das spezifische Gewicht von Carbonado und von Glanzkohle.

(Eingegangen am 22. Mai 1926.)

Im vorigen Jahr bestimmte der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. W. Naeser die Verbrennungswärme von Carbonado¹⁾; damals war es versäumt worden, das spezifische Gewicht der Substanz genau zu messen. Es fand sich noch genügend Substanz vor, um diese Bestimmung nachzuholen, wobei allerdings mit großer Sorgfalt gearbeitet werden mußte, da nur $\frac{1}{7}$ g von rund 0.04 ccm Volumen vorlag. Unsere Probe war, wie die im vorigen Jahr verbrannte, fast frei von Asche, namentlich fast frei von Eisenoxyd, so daß der gemessene Wert tatsächlich der für unseren Carbonado ist.

Die sonst so bequeme Schwebemethode ist auf Carbonado schwer anzuwenden, da Lösungen vom spez. Gew. 3.5 kaum herstellbar sind, uns jedenfalls nicht zur Verfügung standen. So mußten wir mit einem Pyknometer arbeiten. Wir wählten ein nur 1.15 ccm fassendes Exemplar mit sehr gutem Schliff und engem Aufsatzrohr, das schon zur Dichte-Bestimmung von weißem Diamant gedient und dabei in Anbetracht der kleinen Substanzmengen gute Resultate gegeben hatte (3.51 ± 0.01 und 3.49 ± 0.01). Beim Auswägen mit luftfreiem Wasser war die Unsicherheit nur 0.00005 g. Als Füllflüssigkeit diente einmal Wasser, ein anderes Mal, um größere Gewichts-Differenzen zu erhalten, Thouletsche Lösung vom spez. Gew. 2.02. Beide Bestimmungen sind bei 16.85° ausgeführt; alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Der Carbonado war vollständig frei von Luftblasen und benetzte sich gut.

Aus dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit ergab sich das Volumen von 0.14245 g Carbonado in Wasser zu 0.04120, in der Thouletschen Lösung zu 0.04122 ccm, woraus die fast identischen spez. Gew. 3.458 und 3.456 folgen. Das Mittel 3.457 bei 16.85° dürfte auf 1–2 Einheiten der dritten Dezimale sicher sein.

Nach röntgenographischen Messungen²⁾, nach der Verbrennungswärme (7884 gegen 7873 für weißen Diamanten), nach dem Verhalten gegen konz. Salpetersäure und beim Erhitzen in Luft ist der Carbonado ein Gemisch von weißem Diamant und amorphem Kohlenstoff. Denn Verbrennungsrückstände und mit konz. Salpetersäure behandelte Masse ergaben bei heller Farbe die Verbrennungswärme von weißem Diamant 7873. Graphit wird von konz. Salpetersäure nicht angegriffen und oxydiert sich kaum beim Erhitzen. Die Dichte und die Verbrennungswärme des Carbonados ist also

¹⁾ Z. El. Ch. 31, 461 [1925].

²⁾ W. Gerlach, Z. a. Ch. 137, 331 [1924].