

wird der Kolben mit einem gut schließenden Gummistopfen verschlossen und 5 Min. im Wasserbade unter ständigem Schütteln auf 65—70° erhitzt. Man kühlt dann unter der Wasserleitung ab, gibt 10 ccm Wasser hinzu, schüttelt kräftig durch und erhitzt noch 5 Min. auf dem Drahtnetz mit aufgesetztem Steigrohr zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das Steigrohr mit Wasser gut durchspült und die Mischung nach Zusatz von Phenolphthalein mit $n/2$ -alkohol. KOH titriert. Die Säurezahl des Öles ist gesondert zu bestimmen. Ein Blindversuch ohne Öl ist in der gleichen Weise durchzuführen. Die Berechnung geschieht wie bei der Pyridin-Methode:

$$\text{OH-Zahl} = \frac{(\text{Blindversuch} - \text{Hauptversuch}) \cdot 28.055}{\text{Einwaage}} + \text{Säurezahl.}$$

Die neue Methode hat den Vorzug schneller Durchführbarkeit. Sie dauert bei säurefreiem Untersuchungsmaterial 10 Min., bei Gegenwart größerer Säuremengen 15—20 Min. Die Ergebnisse sind besser als bei der Filtrations- und Destillationsmethode und der doppelten Verseifung. Hydroxylzahlen von Oxysäuren lassen sich bestimmen, wenn die zu untersuchenden Stoffe frei von Estoliden sind.

430. Hans Paul Kaufmann und Luz Hartweg: Meso-*) und mikro-analytische Methoden auf dem Fettgebiet I: Jodzahl und Dienzahl (Studien auf dem Fettgebiet, 48. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 15. November 1937.)

Analysen unter Verwendung kleinster Substanzmengen sind auf dem Fettgebiet bisher verhältnismäßig wenig angewandt worden, insbesondere deshalb, weil das Untersuchungsmaterial in der Regel in größerer Menge zur Verfügung stand. So benutzt man z. B. zur Bestimmung der Jodzahl 0.1—1 g, der Verseifungs- und Säurezahl 1.0—3.0 g, des Unverseifbaren 5 g¹⁾. Die in einer der vorstehenden Mitteilungen²⁾ bei der Ermittlung der Hydrierjodzahl vorgeschriebene Einwaage von 0.02—0.04 g bedeutet schon eine beträchtliche Herabsetzung der bisher üblichen Substanzmengen. Die Fälle mehren sich aber, in denen man für die Analyse von Fetten Centigramme nicht mehr hat, und zwar nicht nur auf dem Gebiet der physiologischen Fettanalyse und der Ölpflanzen-Züchtung, sondern auch in der Praxis des Industriechemikers. Als Beispiel sei die Bestimmung kleinster Fettmengen genannt, die bei Textilwaren (Netzmittel, Avivagen usw.) faßbar sind.

Als sich der eine von uns zu einer systematischen Bearbeitung mikrochemischer Fettbestimmungsmethoden entschloß, war aber nicht die Rücksicht auf die Menge des Untersuchungsmaterials maßgebend. Vielmehr wurde ein anderer Vorteil dieser Methode ins Auge gefaßt, nämlich die Abkürzung der Versuchsdauer. Fettanalysen sind z. Tl. sehr zeitraubend, weniger

*) An Stelle von „halbmikro“ wird, einem Vorschlag von H. Wieland (L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, Verlag de Gruyter, Berlin u. Leipzig, 1937, Vorwort) entsprechend, die Bezeichnung „mésó“ verwandt.

¹⁾ Einheitsmethoden der D. G. F., Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1930.

²⁾ Dieses Heft, S. 2537.

durch die notwendigen Manipulationen, als vielmehr durch die bis zum Endpunkt der jeweils in Frage kommenden Umsetzungen erforderliche Zeit. Die Bestimmung der Jodzahl dauert, von der sog. „Schnell-Methode“ von Margosches abgesehen, bei trocknenden Fetten meist zwei Stdn., die der Rhodanzahl und Dienzahl leider noch beträchtlich länger (24 Stdn. bzw. 20 Stdn.). Wenn es möglich wäre, die Menge der zur Einwirkung gebrachten Reagenzien im Vergleich zu der Einwaage beträchtlich zu erhöhen, könnte die Versuchsdauer abgekürzt werden. Leider aber setzt die Rücksicht auf die praktischen Versuchsverhältnisse sowohl der Herstellung konzentrierterer Meßflüssigkeiten als auch der Verwendung stärkerer Überschüsse derselben eine Grenze. So kann man bei der Enometrie der Fette kaum über $n/5$ -Lösungen hinausgehen und auch die Überschüsse mit Rücksicht auf die Dimensionen der Meßgeräte und sonstigen Gefäße nicht wesentlich erhöhen.

Hier mußte durch Verwendung wesentlich geringerer Substanzmengen ein Fortschritt im Sinne einer Abkürzung der Reaktionsdauer zu erzielen sein, wenn man im übrigen die üblichen Normallösungen beibehielt. Natürlich ist auf Büretten und Pipetten höchster Meßgenauigkeit zu sehen, denn bei der kleinen Einwaage verursachen die bei Makro-Methoden üblichen Ablesefehler schon beträchtliche Abweichungen. Die Schwierigkeiten lassen sich aber bei Heranziehung geeigneter Geräte und sorgfältigstem Arbeiten überwinden. Auf die Gefahr störender Begleitreaktionen, z. B. Substitution durch Halogen bei Jodzahl-Methoden, mußte bei den abgeänderten Versuchsverhältnissen besonders geachtet werden. Wir teilen heute die Ergebnisse der Jodzahl und Dienzahl-Bestimmung mit.

Die Jodzahl.

Zur Anwendung kam die zuerst von dem einen von uns mit E. Hansen-Schmidt beschriebene Lösung des Broms in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist.

Andere Methoden zur Bestimmung der Mikro-Jodzahl sind bereits versucht worden, dafür einige Beispiele aus der jüngsten Zeit: B. Michina³⁾ verwandte das Margosches-Verfahren bei Leinöl, nennt es aber infolge der engen Umgrenzung der Arbeitsbedingungen eine „launenhafte“ Methode. H. Werner⁴⁾ fand, daß die Methoden von Hübl, Hanus und Wijs bei Cholesterin schwankende Werte geben, die von Kaufmann und Rosenmund-Kuhnhenne dagegen richtige. E. Chargaff⁵⁾ charakterisierte Fette mit Einwaagen von 10—20 mg bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Anwendung der Hanus-Methode. Russische Autoren benutzten mit Vorliebe die alte, in der neuzeitlichen Fettchemie verlassene Methode von Hübl, so M. Babkin⁶⁾ mit Einwaagen von 0.03—0.1 g Fett und R. Witol⁷⁾ 0.08—0.175 g. Die Versuchsdauer ist aus dem Referat nicht zu entnehmen. W. Ruziczka⁸⁾ änderte die Methode von Margosches für mikroanalytische Zwecke (Einwaage 5—10 mg) ab.

Unter Verzicht auf die Wiedergabe orientierender Versuche wird nachstehend die Vorschrift der Bestimmung der Jodzahl kleinster Fettmengen mit Brom in Methylalkohol gegeben.

³⁾ zitiert nach C. 1930 II, 1464, Original-Literatur [Russ.].

⁴⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel **61**, 321 [1931].

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **199**, 221 [1931].

⁶⁾ Öl- u. Fett-Ind. [russ.] **9**, Nr. 5, 32 [1933] (C. 1934 I, 2370).

⁷⁾ Öl- u. Fett-Ind. [russ.] **10**, Nr. 7, 37 [1934] (C. 1935 I, 171).

⁸⁾ Mikrochemie **17**, 215 [1935].

1) Reagenzien: n_{10} -Bromlösung in Methylalkohol, gesättigt mit trockenem Natriumbromid (analog der Makro-Methode⁹⁾ dargestellt). 10-proz. Kaliumjodid-Lösung. n_{20} -Natriumthiosulfat. Chloroform (alkoholfrei).

2) Geräte: Derona-Mikrobürette¹⁰⁾. Mikrobürette nach Dr. E. Bayer der Firma Eydram u. Krieger, Ilmenau. 2 ccm-Pipette. Jodzähl-Kolben von 150 ccm Inhalt. Wägegläschen.

3) Analysen-Vorschrift: In die Wägegläschen werden 0.01—0.015 g Fett eingewogen und mit 2 ccm Chloroform in dem Jodzähl-Kolben gelöst. Darauf läßt man aus der Derona-Bürette 5 ccm n_{10} -Bromlösung zufließen, wobei genau auf das Nachlaufen der Flüssigkeit zu achten ist. Ein Tropfen verursacht bereits erhebliche Fehler. Am besten gibt man 4.8 ccm auf einmal und die restlichen 0.2 ccm tropfenweise zu. Nun läßt man die Brom-Addition vor sich gehen. Dazu genügt bei Fetten bis zur Jodzahl 110 ein Umschwenken von einer Min., bei höheren Jodzahlen läßt man 5—15 Min. stehen. Nun fügt man in einem Guß 3 ccm der 10-proz. Kaliumjodid-Lösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit n_{20} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurück. Daneben wird der Blindversuch unter Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln angestellt.

Steht zum Abwägen der Substanz eine genügend genaue oder eine Mikro-Waage nicht zur Verfügung, so kann als Notbehelf eine Verdünnung konzentrierterer Lösungen und ein Herauspipettieren aliquoter Teile erfolgen. So löst man z. B. etwa 0.25 g Fett in 50 ccm Chloroform und pipettiert 2 ccm zum Versuch heraus. Auf diese Weise können natürlich mehrere Versuche bei verschiedenen Zeiten in bequemer Weise durchgeführt werden.

Das diffuse Tageslicht hat bei der Kürze des Versuches keine Einwirkung. Die geringe Neigung zur Brom-Substitution, ein Vorteil der Makro-Methode, zeigt sich auch hier. Cholesterin und Ricinusöl, die mit anderen Verfahren schwer zu analysieren sind, geben in 1 bzw. 5 Min. gute Werte. Soll die Einwaage noch weiter gesenkt werden, so gibt man zweckmäßig n_{20} -Brom hinzu und titriert mit n_{50} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 0.001—0.0013 g Cholesterin gaben auf diese Weise befriedigende Ergebnisse.

Nachstehend werden die angestellten Versuche in einer Tabelle zusammengefaßt.

	Einwaagen	Zeit in Min.	JZ
1) Elaidinsäure (reinst)	0.01785	5	90.0
	0.01645	10	89.65
	0.02138	20	89.99
	0.01693	25	89.95
2) Cocosöl	0.01905	1	9.66
	0.01847	5	9.43
	0.01900	10	9.57
	0.01883	30	9.69
3) Ricinusöl	0.01017	1	83.0
	0.01017	5	85.71
	0.01017	20	85.71
4) Rüböl (roh)	0.01680	5	103.6
	0.01849	10	103.1
	0.02033	15	103.4
	0.02014	60	103.0

⁹⁾ Einheitsmethoden der DGF, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1930, S. 93.

¹⁰⁾ Fette und Seifen 9, 402 [1937].

	Einwaagen	Zeit in Min.	JZ	
5) Bucheckernöl	0.01905	1	111.4	
	0.01572	5	111.5	
	0.01228	15	111.5	
	0.01380	30	111.5	
6) Sojaöl	0.01496	5	135.3	
	0.01390	10	135.7	
	0.02915	20	135.5	
	0.02158	30	135.6	
7) Leinöl	0.01030	5	171.8	
	0.01001	10	175.0	
	0.01273	15	174.0	
	0.010082	5	172.5	
	0.010082	10	174.4	
	0.010082	15	175.3	
	0.010082	20	175.3	
	0.010082	30	175.3	
	8) Leinöl-Fettsäuren	0.01169	1	159.1
		0.01170	5	167.6
0.01230		10	177.0	
0.01048		15	180.0	
0.10035		30	179.8	
9) Cholesterin	a)	0.01008	1	64.6
		0.01078	5	64.0
		0.01101	10	64.3
		0.01027	30	64.1
	b) angewandt: 1 ccm CHCl ₃ , 2 ccm n ₂₀ -Bromlösung	0.00132	1	60.9
		0.00124	5	63.1
		0.00107	15	63.4
	c) angewandt: 1 ccm CHCl ₃ , 1 ccm n ₂₀ -Bromlösung	0.00118	5	63.2
		0.00100	15	64.4

An dem Beispiel des Cholesterins wurde bei der angegebenen Arbeitsvorschrift auch eine Verringerung der Einwaage und der Menge des Lösungsmittels vorgenommen.

Die Methode erfordert einige Übung und peinlich genaues Arbeiten. Ihre Vorteile sind aber: bei kleinen Einwaagen in kurzer Frist genaue Werte, Ersparnis von Reagenzien, einfachste Durchführung bei Tageslicht.

Dienzahl.

Bei der Dienzahl mußten sich die Vorteile einer Meso- bzw. Mikro-Methode in bezug auf Zeitersparnis besonders vorteilhaft auswirken. Um zu einem sicheren Endpunkt der Umsetzung der Maleinsäure-anhydrid-Lösung mit dem zu untersuchenden Material zu gelangen, haben wir¹¹⁾ 20-stdg. Erhitzen der Ampulle auf 100° empfohlen, wenn auch in vielen Fällen die Reaktion schon früher zu Ende war. Ellis und Jones haben unsere erste Versuchsanordnung etwas abgeändert, indem sie größere Mengen

¹¹⁾ H. P. Kaufmann u. J. Baltus, Fette u. Seifen **43**, 93 [1936]; dieselben u. H. Büter, B. **70**, 903 [1937].

von Maleinsäure-anhydrid anwandten und am Rückflußkühler erhitzten¹²⁾. Hier wird eine kürzere Reaktionsdauer erreicht, aber auf Kosten der Genauigkeit, wie auch Pelikan und v. Mikusch¹³⁾ feststellten.

Wir versuchten nun einerseits, die Einwaagen auf etwa 0.01 g herabzusetzen, andererseits die Temperaturen zu erhöhen. Früher wurden 100° verwandt, da bei höherer Temperatur die Möglichkeit einer Polymerisation der zu untersuchenden Dien-Verbindungen im Laufe des Versuches nicht von der Hand zu weisen war. Wurde die Dauer des letzteren abgekürzt, so konnte diese Gefahr vermindert werden.

Die zur Untersuchung gelangende Substanz wurde auf der Mikrowaage abgewogen, bei Serien-Versuchen aber aus Lösungen größerer Einwaagen abpipettiert. Nach Einfüllen in die früher bereits beschriebenen Ampullen, jedoch mit nur 10 ccm Inhalt, gab man 10 ccm einer $n/5$ -Lösung von Maleinsäureanhydrid in Toluol¹⁴⁾ hinzu, deren Herstellung bei der Makro-Methode beschrieben wurde. Nach dem Zuschmelzen erhitzte man auf die in den nachstehenden Versuchen genannten Temperaturen (100—130°), öffnete nach dem Abkühlen die Ampullen und verfuhr weiter wie bei der Makro-Methode.

Holzöl	Einwaagen	Zeit in Stdn.	DZ
a) 5 ccm $n/5$ -Maleinsäure-anh. in Toluol 100°	0.010855	1	41.3
	0.010855	3	54.6
	0.010855	5	57.26
	0.010855	6	63.1
	0.010855	8	63.3
b) 10 ccm $n/5$ -Maleinsäure-anh. in Toluol 100°	0.010855	12	63.1
	0.0217	1	47.3
	0.0217	2	51.2
	0.0217	3	60.08
	0.0217	4	63.9
c) 5 ccm $n/5$ -Maleinsäure-anh. in Toluol 130°	0.014345	1	58.3
	0.014345	2	63.3
	0.014345	3	63.3
Oiticicaöl			
a) 10 ccm $n/5$ -Maleinsäure-anh. in Toluol 100°	0.010770	3	50.2
	0.010770	4	59.83
	0.010770	5	59.83
	0.010770	6	59.85
b) 10 ccm $n/5$ -Maleinsäure-anh. in Toluol 130°	0.010770	2	59.83
	0.010770	4	59.83
c) 10 ccm $n/10$ -Maleinsäure-anh. in Toluol 100°	0.010505	1	20.98
	0.010505	2	38.26
	0.010505	3	41.96
	0.010505	4	45.04
	0.010505	6	50.68
	0.010505	8	55.67
	0.010505	10	58.05
	0.010505	12	59.23
d) 10 ccm $n/10$ -Maleinsäure-anh. in Toluol 130°	0.010505	1	45.04
	0.010505	2	56.7
	0.010505	3	58.62
	0.010505	6	59.85

¹²⁾ Wir haben dazu bereits Stellung genommen, s. B. 70, 905 [1937].

¹³⁾ Oil and Soap 14, 209 [1937].

¹⁴⁾ Die Lösung wird von der Firma Schering-Kahlbaum, Berlin, hergestellt.

Diese Versuche zeigen, daß die Abänderung der Makro-Methode zu gleichen Dienzahlen, aber in weit kürzeren Zeiten — bei $n/5$ -Anhydrid-Lösung und 130° schon nach 2 Stdn. — führt. Auch hier muß aber auf genauestes Arbeiten gesehen werden, da geringfügige Pipettierfehler — 0.01 ccm der $n/10$ -Thio-sulfat-Lösung entsprechen einer Einheit! —, Verluste beim Ausspülen der Ampullen usw. sich im Ergebnis erheblich bemerkbar machen.

In der Hand des geübten Analytikers dürften sich die beschriebenen meso-analytischen Bestimmungen von Jodzahl und Dienzahl auch im Industrielaboratorium bewähren, während die eigentliche Mikroanalyse der Kennzahlen (mit Einwaagen unter 10 mg) eine besondere Schulung und apparative Ausrüstung verlangend, überwiegend der Forschung vorbehalten bleiben dürfte.

431. Hans Paul Kaufmann, Josef Baltes und Luz Hartweg: Die dienometrische Bestimmung des Anthracens in Rohanthracenen und Anthracenölen.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 15. November 1937.)

Die bisher üblichen Verfahren der Anthracen-Bestimmung im Rohanthracen und in Anthracenölen — Auskrystallisieren, Höchster Anthracenprobe, Methode nach Siebisch¹⁾ — führen zu ungenauen Ergebnissen oder sind in der Durchführung schwierig und zeitraubend. Als wir die quantitative Auswertung von Dien-Synthesen auf maßanalytischem Wege (Dienometrie) ausarbeiteten, benutzten wir als reinen Ausgangsstoff u. a. auch Anthracen²⁾. Diese Methode läßt sich nun auch auf die eingangs erwähnten technischen Produkte anwenden, deren Dienzahl auf jodometrischem Wege³⁾ bequem und genau festgestellt werden kann. Mit Hilfe der so gefundenen und der theoretischen Dienzahl des Anthracens (142.54) ist es möglich, den Anthracengehalt dieser Produkte in einfacher Weise zu errechnen:

$$\% \text{ Anthracen} = 100 \times \text{DZ} / 142.54.$$

Vorbedingungen sind Trockenheit der Substanzen und Abwesenheit saurer und alkalischer, wasserlöslicher Bestandteile, die gegebenenfalls vor der Bestimmung ausgewaschen und bei der Berechnung berücksichtigt werden müssen. Natürlich kann die Berechnung des Anthracen-Gehaltes nur unter der Voraussetzung vorgenommen werden, daß keine anderen Stoffe zugegen sind, die Maleinsäure-anhydrid zu binden vermögen.

Von der Teerverwertungsgesellschaft Duisburg-Meiderich und der Zeche Rhein-Preußen, Mörs-Niederrh., wurden uns eine Anzahl Rohanthracen- und Anthracenöl-Proben zur Verfügung gestellt, deren Untersuchungsergebnisse sich in nachstehender Tabelle finden.

¹⁾ D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Verlag Springer 1933, S. 568—569.

²⁾ H. P. Kaufmann u. J. Baltes, Fette u. Seifen **43**, 95 [1936].

³⁾ H. P. Kaufmann, J. Baltes u. H. Büter, B. **70**, 503—507 [1937].