Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride. II.¹⁾

Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- und Perchloräthylens.

Von

B. M. Margosches und Richard Baru.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der deutschen
Technischen Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette und Wachse werden die gesättigten Chlorkohlenwasserstoffe: Chloroform (CHCl_3) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) als Fettlösungsmittel verwendet.

Zum Lösen von Fetten und Wachsen bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung hat A. v. Hübl²⁾ (1884) Chloroform empfohlen, und lange Zeit hindurch wurde hauptsächlich dieses Lösungsmittel hierfür verwendet. Durch Hinzufügen des Chloroforms beim Leerversuch werden eventuelle Verunreinigungen dieses Produktes, die Halogen addieren, bei der Ermittlung der Jodzahl ausgeschaltet. J. J. A. Wijs³⁾, der im Jahre 1898 zur Jodzahlbestimmung eine Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig an Stelle der alkoholischen Jod-Quecksilberchloridlösung, der Hüblschen Lösung, vorgeschlagen hatte, greift zum Tetrachlorkohlenstoff, da Chloroform unter Umständen alkoholhaltig ist. L. E. Levi und E. V. Manuel⁴⁾ haben Versuche mit Pentachloräthan vorgenommen, und man kann wohl für den gleichen Zweck auch das Tetrachloräthan heranziehen.

¹⁾ Vgl. B. M. Margosches, Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride I, Chem.-Ztg. 37, 509 und 519 (1913).

²⁾ A. v. Hübl, Eine allgemein anwendbare Methode zur Untersuchung der Fette, Dinglers polytechn. Journ. 253, 281 (1884).

³⁾ J. J. A. Wijs, Zur Jodadditionsmethode, Ber. 31, 750 (1898); Derselbe, Die Jodzahlbestimmung mittels Jodmonochlorid-Eisessiglösung und die damit erzielten Ergebnisse, Z. f. Unters. der Nahrungs-u. Genußm. 5, 497 (1902).

⁴⁾ Louis E. Levi u. E. V. Manuel, Die Jodzahl der Öle, Journ. of Americ. Leather Chemists Associat. 1908, Collegium 1909, 84; Chem. Zentralbl. 1909, I, 688.

Im Laufe der letzten Jahre bediente man sich bei der Hüblschen Jodzahlbestimmung neben dem Chloroform auch des Tetrachlorkohlenstoffs und bei der Durchführung der Wijsschen Methode des öfteren auch des Chloroforms.

K. Farnsteiner¹⁾ war es, der, anlässlich der Ausarbeitung einer Methode zur Trennung der ungesättigten Fettsäuren von den gesättigten, den theoretisch bedeutsamen Vorschlag gemacht hat, bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette Benzol als Lösungsmittel zu verwenden. Es empfiehlt sich natürlich, ein thiophenfreies Produkt zu nehmen.

Die Bestimmung des JCl-Additionsvermögens gibt bekanntlich nur dort quantitativ befriedigende Resultate, wo sich stark positive Reste in der Nähe der Doppelbindung finden²⁾, und es erschien daher von Interesse, die ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe Di-, Tri-, Perchloräthylen, in denen negative Gruppen der Äthylenbindung benachbart sind, auf ihr Verhalten gegen Jodmonochlorid in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise zu untersuchen, da man ein eigenartiges Verhalten dieser ungesättigten Verbindungen voraussehen mußte.

Die genannten Chlorkohlenwasserstoffe der ungesättigten Reihe, in der Technik als „Di“, „Tri“ und „Per“ bezeichnet, sind unentzündliche Flüssigkeiten und besitzen ein großes Lösungsvermögen für Fette, Harze u. dgl.³⁾ Trichloräthylen ($\text{CHCl}:\text{OCl}_2$) findet wegen seines

¹⁾ K. Farnsteiner, Über die Verwendung von Benzol bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette und des flüssigen Anteils der Fettsäuren, Z. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußm. 1, 529 (1898).

²⁾ Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl. 1916. S. 935 Addition von Halogenen; S. 959 Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung (insbesondere S. 961 bis 963 Addition von Chlorjod). Vgl. ferner A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 1. Aufl. 1905, S. 33 (Die ungesättigte Bindung oder sogenannte Doppelbindung). 2. Aufl. 1909, S. 80. 3. Aufl. 1913, S. 69 (Der Affinitätswert der Lückenbindungen). A. Sonn in Houben-Weyls Methoden der organischen Chemie, 1. Band, Allgemeiner Teil 1921, S. 208, Ungesättigte Verbindungen (S. 209 Anlagerung von Chlorjod).

³⁾ Ausführliche Mitteilungen über diese Chlorkohlenwasserstoffe siehe: M. Mugdau, Acetylenchloride in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 1 (1914), S. 142—150; E. Galitzenstein, Unbrennbare Lösungsmittel und Extraktionsmittel, Ergänzungswerk zu Muspratts enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie, Bd. III. Chemische Technologie organischer Industriezweige, herausgegeben von A. Binz. Erster Halbband (1915), S. 327—340.

Siedepunktes (88°) Verwendung als Lösungs- und Extraktionsmittel. Das käufliche Dichloräthylen ($C_2H_2Cl_2$) ist nach W. Herz und W. Rathmann¹⁾ ein Gemisch von symmetrischem Dichloräthylen ($CHCl:CHCl$) (Sdp. 48,8°) und asymmetrischem Dichloräthylen ($CH_2:CCl_2$) (Sdp. 59,8°), und wird infolge seines niedrigen Siedepunktes (55°) als Ätherersatz empfohlen. Perchloräthylen ($CCl_2:CCl_2$) (Sdp. 119°) kommt wegen seiner geringeren Flüchtigkeit als Detachiermittel in Betracht.

Zur Durchführung der Halogenadditionsbestimmungen wurden die betreffenden Chlorkohlenwasserstoffe mittels einer Pipette aus den Vorratsgefäßen entnommen und das Gewicht auf Grund des ermittelten spezifischen Gewichts errechnet. Der Versuch wurde in der bei der Jodzählbestimmung für „Leerversuche“ üblichen Weise nach den Methoden von Hübl (s. o.), Wijs (s. o.), Hildt²⁾ und nach der von uns vorgeschlagenen Modifikation des Aschmanschen Verfahrens³⁾ durchgeführt.

Die Versuchsreihen mit Hüblscher bzw. Wijsscher Jodlösung wurden im Laufe des Jahres 1913 vorgenommen, während im laufenden Studienjahre Versuche mit den anderen „Jodlösungen“ nachgetragen worden sind.⁴⁾ Die Ergebnisse sind aus folgender Übersicht (Tabelle A) zu entnehmen.

¹⁾ W. Herz u. W. Rathmann, Chem.-Ztg. 37, 621 (1913).

²⁾ Eug. Hildt, Sur une modification de la liqueur de Wijs pour la détermination des indices d'iode, Revue des produits chim. 21, 254 (1918); vgl. auch A. Marshall, Die Jodzahl von Ölen, Journ. soc. chem. Ind. 19, 213 (1900); Chem. Zentralbl. 1900, I, 1039.

³⁾ B. M. Margosches u. Richard Baru, Über eine Modifikation der Methode zur Bestimmung der Jodzahl nach Aschman. Chem. Umschau 28, 229 u. 245 (1921); vgl. C. Aschman, Zur Bestimmung der Jodzahl, Chem.-Ztg. 22, 59 und 71 (1898) und B. M. Margosches u. Richard Baru, Orientierende Versuche über die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Jodzahl nach Aschman, Chem.-Ztg. 45, 898 (1921).

⁴⁾ Die für die Versuche erforderlichen Chloräthylene sind im Jahre 1913 vom Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg und von der Bosnischen Elektrizitäts-Akt.-Ges. in Wien, dank dem lebenswürdigen Entgegenkommen der Herren Direktoren Dr. M. Mugdan (Nürnberg) und Dr. H. Koller (Wien), dem einen von uns (M.) zur Verfügung gestellt worden.

A. Jodzahlleerversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln.

	Lösungsmittel	Einwage in g	Verbr. ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Jodzahl gefunden
1. Versuche mit Hübl-Lösung.				
	CCl_4	16,010	keiner	keine
	CHCl_3 (Kahlbaum)	15,008	0,10	0,008
„Jodlösung“ ¹⁾ 20 ccm; Einwirkungs- dauer 6 Stdn.	CHCl_3 (aus Chloral)	15,008	0,14	0,01
	C_2HCl_5	16,850	keiner	keine
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	16,015	0,24	0,01
	„Di“	12,780	1,02	0,11
	„Tri“	14,710	0,14	0,01
	„Per“	16,240	1,17	0,09
2. Versuche mit Wijs-Lösung.				
	CCl_4	16,010	keiner	keine
	CHCl_3 (Kahlbaum)	15,008	0,49	0,04
„Jodlösung“ 20 ccm; Einwirkungs- dauer 2 Stdn.	CHCl_3 (aus Chloral)	15,008	0,80	0,06
	C_2HCl_5	16,850	0,46	0,03
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	16,015	0,40	0,03
	„Di“	12,780	4,11	0,4
	„Tri“	14,710	0,54	0,06
	„Per“	16,240	2,07	0,21
3. Versuche mit Hildt-Lösung.				
„Jodlösung“ 5 ccm; Einwirkungs- dauer 2 Stdn.	CCl_4	16,010	keiner	keine
	„Di“	12,780	1,00	0,1
	„Tri“	14,710	0,92	0,08
4. Versuche mit Aschman-Lösung, modifiziert von Margosches und Barn.				
„Jodlösung“ 10 ccm; Einwirkungs- dauer 24 Stdn.	CCl_4	16,010	keiner	keine
	CHCl_3 (Kahlbaum)	15,008	0,23	0,02
	„Di“	12,780	0,60	0,06
	„Tri“	14,710	0,58	0,05

¹⁾ Der Titer der für die Durchführung der einzelnen Versuche verwendeten „Jodlösungen“ ist in den tabellarischen Übersichten A und B nicht verzeichnet.

Aus den in der Tabelle A verzeichneten Versuchsreihen ist zu entnehmen, daß Di-, Tri- und Perchloräthylen beim Behandeln mit „Jodlösungen“ in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise kein Halogenadditionsvermögen aufweisen.

Die in nicht nennenswertem Maße des öfteren eingetretenen Halogenadditionen standen in keinem Verhältnisse zu einer Sättigung der Doppelbindung des genannten Chlorkohlenwasserstoffs durch Jodmonochlorid und mußten auf dem Lösungsmittel beigemengte Verunreinigungen, vielleicht auch beim Lagern des Lösungsmittels entstandene Zersetzungsprodukte, zurückgeführt werden. Die theoretischen Jodzahlen sind sehr hohe: Dichloräthylen 261,8, Trichloräthylen 193,1 und Perchloräthylen 153,0.

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse stehen in vollem Einklang mit den in den Arbeiten von J. U. Nef¹⁾, H. Ingle²⁾ und Hugo Bauer³⁾ aufgestellten Sätzen über die Beeinflussung der Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen und bilden eine weitere Stütze für ihre Richtigkeit.

J. U. Nef hat bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts die Ansicht ausgesprochen, daß „bei ungesättigten Körpern die Natur und das Molekulargewicht der im Moleküle vorhandenen Radikale oder Elemente einen bedeutenden Einfluß auf die Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen ausüben“; eine Ansicht, die nach Hugo Bauer „sich immer mehr und mehr bestätigt“.

Eine mit unseren Versuchen in engerem Zusammenhange stehende Arbeit rührt von Harry Ingle²⁾ her. Ingle fand, daß die Gegenwart aromatischer und negativer Gruppen, welche mit der Äthylenbindung ungesättigter Körper verbunden sind, die Aulagerungsfähigkeit von Jodmonochlorid vermindern, und zwar proportional dem negativen Charakter. Es verhindern schon schwach negative Gruppen die Absorption von Jodmonochlorid aus einer Lösung, welche Jodmonochlorid in schwacher Verbindung mit Chlorwasserstoff enthält (Hübl-Waller-Lösung); stark negative Gruppen verhindern die Absorption selbst aus Hübl- und Wijs-Lösung.

¹⁾ J. U. Nef, Über das zweiwertige Kohlenstoffatom (vierte Abhandlung). Die Chemie des Methylens. I. Über das Verhalten von ungesättigten Körpern, Ann. Chem. 298, 202 (1897).

²⁾ H. Ingle, Die Jodzahl ungesättigter organischer Verbindungen (Styrol, Zimtsäure, Benzalacetone, Tolan), Journ. Soc. Chem. Ind. 23, 422 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, II, 504.

³⁾ Siehe die Fußnoten 1 und 2 der nächsten Seite.

Im gleichen Jahre mit Ingle hat Hugo Bauer¹⁾ eine systematische Zusammenstellung derjenigen Verbindungen mit Kohlenstoffdoppelbindung ausgeführt, denen die Fähigkeit, Brom zu addieren, abgeht, und ist dabei zunächst zu dem Schlusse gekommen, daß die Bromadditionsfähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung eine Funktion der chemischen Konstitution der Verbindung ist.

Bauer fand nämlich allgemein, daß die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, vermindert wird durch eine Anhäufung von C_6H_5 , COOR, Br, Cl oder CN an den beiden Kohlenstoffatomen (Alkyl kann im Verein mit diesen Gruppen auch im gleichen Sinne wirken). So sei nur erwähnt, daß z. B. Stilben, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, Methylstilben, $C_6H_5 \cdot CCH_3:CH \cdot C_6H_5$, und Bromstilben, $C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot C_6H_5$, Brom addieren, beim Dibromstilben, $C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_5$, dagegen keine Bromaddition stattfindet.

H. Bauer konnte auf Grund der gefundenen Tatsachen den Satz aufstellen, daß die Beeinflussung der Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, durch die negativierende Wirkung der an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Radikale bedingt ist; ihre Wirkung ist um so stärker, je negativierender dieselben auch sonst wirken.

Bei seinen weiteren Untersuchungen zeigte Bauer²⁾, daß auch eine Anhäufung von Chloratomen die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, vermindert, so daß Tetrachloräthyl (Perchloräthyl) unter gewöhnlichen Umständen kein Brom addiert. Nach Bauer ist die Bromaddition ein reversibler Prozeß.

Das Verhalten der mehrfach chlorierten Chloräthylene steht somit, wie nochmals hervorgehoben werden soll, im vollen Einklange mit den in den genannten Arbeiten und Handbüchern (vgl. S. 217, Fußnote 2) festgelegten Tatsachen.³⁾

Bei dem vor kurzem vorgenommenen nochmaligen eingehenden Sichten des Schrifttums gewannen wir die Überzeugung, daß man das Verhalten des Perchloräthylens gegen Jodmonochlorid mit Bestimmtheit hätte voraussagen können. Das Verhalten gegen Brom und Chlor ist aus der in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit von Hugo Bauer zu entnehmen, und das Verhalten gegen Jod ist in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie Bd. II, Erster Teil, S. 382, wonach Per-

¹⁾ Hugo Bauer, Zur Kenntnis der Kohlenstoffdoppelbindung: Addition von Brom, Ber. **37**, 3317 (1904).

²⁾ Hugo Bauer, Beitrag zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung, dies. Journ. [2] **72**, 201 (1905); vgl. ferner K. Hugo Bauer, Über die Normierung der Jodzahl, Chem. Umschau **28**, 163 (1921).

³⁾ Die Mitteilungen von Hugo Bauer beziehen sich zwar nicht auf eine Jodmonochloridaddition (wie die von Ingle), sondern auf Bromadditionen, sind aber im übertragenen Sinne heranzuziehen.

chloräthylen Jod mit roter Farbe löst, ohne davon verändert zu werden, verzeichnet. Wir hätten aber auch, wenn ähnliche Mitteilungen über Di- und Trichloräthylen vorgefunden worden wären, es nicht unterlassen, unsere Versuchsergebnisse bekannt zu geben, da sie uns auch vom analytischen Standpunkte von Bedeutung erscheinen. Über das Verhalten der Chloräthylene gegen die Hübl-, Wijs-, Hübl-Waller, Hildt- und Aschman-Jodlösungen konnten wir im Schrifttum keine Angaben finden.

Die vorliegende Untersuchung, die hauptsächlich analytischen Charakters ist, wurde nicht weiter ausgedehnt, es wurde nur das Verhalten der Chloräthylene, die technisch von einiger Bedeutung sind, geprüft. Eine organisch-chemische Studie müßte natürlich auch das Monochloräthylen, welches, dem Bauerschen Ergebnisse Rechnung tragend, ein anderes Verhalten zeigen dürfte, in den Kreis der Betrachtung ziehen.

* *

Es lag nun auf Grund der obigen Versuchsergebnisse der Gedanke nahe Di-, Tri- und Perchloräthylen als Fettlösungsmittel bei der Bestimmung der Jodzahl anzuwenden.

Das angeführte Verhalten des Di-, Tri- und Perchloräthylens gegen die bei der Bestimmung der Jodzahl in Betracht kommenden „Jodlösungen“ bietet von vornherein nicht die Gewähr, daß die genannten Lösungsmittel sich auch bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung von Fetten indifferent verhalten werden, da mit dem Additionsprozeß zwischen ungesättigter Fettsäure bzw. ungesättigtem Glycerid und JCl auch eine Nebenreaktion des Chloräthylenderivates ausgelöst werden könnte.

Es wurde daher auch die Bestimmung der Jodzahl von Fetten nach v. Hübl, Hübl-Waller¹⁾, Wijs und Aschman

¹⁾ Waller, Über die Hüblsche Chlorjodadditionsmethode und Vorschläge zu deren Verbesserung, Chem.-Ztg. 19, 1786 (1895); die Ausführung der „Hübl-Wallermethode“ siehe auch Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette 5. Aufl., 1918, S. 565, bzw. Marcusson in Ubbelohde-Goldschmidts Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette 1908, Bd. I, S. 211 ff.

— letztere in der von uns modifizierten Methode — unter Anwendung der ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe als Fettlösungsmittel durchgeführt. Zum Vergleiche sind auch Versuche mit verschiedenen gesättigten Chlorkohlenwasserstoffen angegeben.

Die Ergebnisse sind in folgender tabellarischer Übersicht (Tabelle B.) verzeichnet.

B. Jodzahlbestimmungen
unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel.

	Fett, bzw. Fettsäure	Ein- wage in g	10 ccm Lö- sungs- mittel	Verbr. ccm ¹ / ₁₀ -n. Na ₂ S ₂ O ₃	Halogen- überschuß in Proz. der angewandten Jodmenge	Jod- zahl
--	----------------------------	----------------------	-----------------------------------	---	--	--------------

1. Versuche mit Hübl-Lösung.

	Ölsäure	0,1602	CCl ₄	11,34	67	89,85
	"	0,1436	„Di“	10,21	70	90,25
	"	0,1474	„Tri“	10,42	70	89,75
„Jod- lösung“ ¹⁾	Sesamöl	0,1625	CCl ₄	13,69	61	107,1
20 ccm;	"	0,1613	„Di“	13,71	61	107,9
Einwirkungs- dauer 6 Std.	"	0,1735	„Tri“	14,70	58	107,6
	Nigeröl	0,1573	CCl ₄	16,14	54	130,3
	"	0,1733	„Di“	17,79	49	130,3
	"	0,1398	„Tri“	14,41	59	130,9

2. Versuche mit Hübl-Waller-Lösung.

	Rüböl	0,1373	CCl ₄	10,87	86	100,5
	"	0,1552	„Di“	12,42	84	101,6
	Sesamöl	0,1440	CCl ₄	11,92	84	105,1
„Jod- lösung“	"	0,1660	„Di“	14,20	81	108,6
20 ccm;	Nigeröl	0,1516	CCl ₄	14,75	81	123,5
Einwirkungs- dauer 18 Std.	"	0,1634	„Di“	16,08	79	124,9
	Soja-	0,1549	CCl ₄	15,55	80	127,4
	bohnenöl	0,1663	„Di“	16,89	78	128,9
	Hanföl	0,1608	CCl ₄	17,69	77	139,7
	"	0,1612	„Di“	18,86	77	142,4

¹⁾ Vgl. Fußnote 1 der vorhergehenden tabellarischen Übersicht (A.).

	Fett, bzw. Fettsäure	Ein- wage in g	10 ccm Lö- sungs- mittel	Verbr. ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Halogen- überschuß in Proz. der angewandten Jodmenge	Jod- zahl
--	----------------------------	----------------------	-----------------------------------	---	--	--------------

3. Versuche mit Wijs-Lösung.

	Ricinusöl	0,1775	CCl_4	12,11	69	86,6
	"	0,1782	„Di“	11,99	69	86,3
„Jod- lösung“	"	0,1772	„Tri“	12,00	69	86,0
20 ccm;	Sesamöl	0,1045	CCl_4	9,04	77	109,8
Einwirkungs- dauer 2 Std.	"	0,1114	„Di“	9,77	75	111,3
	"	0,1267	„Tri“	10,86	72	108,8
	Nigeröl	0,1087	CCl_4	11,43	71	133,5
	"	0,1120	„Di“	11,90	70	134,9
	"	0,1094	„Tri“	11,60	70	134,6

4. Versuche mit Aschman-Lösung,
modifiziert von Margosches und Baru.

	Ricinusöl	0,1783	CCl_4	12,12	71	86,3
„Jod- lösung“	"	0,1759	„Di“	11,97	69	86,4
10 ccm;	"	0,1708	„Tri“	11,60	70	86,2
Einwirkungs- dauer 24 Std.	Leberöl	0,1068	CCl_4	12,43	67	147,8
	"	0,1090	„Di“	12,54	67	146,1
	"	0,1069	„Tri“	12,34	67	146,6

Aus den Versuchsdaten der Tabelle B ist wohl zu entnehmen, daß bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette auch die Chlorkohlenwasserstoffe Di-, Tri- und Perchloräthylen als Fettlösungsmittel benutzt werden könnten.¹⁾

Unsere Vermutung, daß trotz Inaktivität des ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffs beim Leerversuch, bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung eine Nebenreaktion sich abspielen könnte, hat sich in einem Falle, nämlich bei der Bestimmung der Jodzahl mittels einer Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff, nach Hildt (bzw. Marshall), als zutreffend erwiesen.

¹⁾ Bei der „Jodzahl“ ist die zweite Dezimale wertlos, die erste unsicher [vgl. Fahrion, Chem. Umschau 26, 115 (1919)], es kann daher trotz nicht genügender Übereinstimmung mancher Jodzahlen der Tabelle B jener Schluß gezogen werden.

Wie wir an anderer Stelle mitgeteilt haben¹⁾ ist die Methode von Hildt bzw. von Marshall unter anderem auch wegen der bei der Versuchsdurchführung eintretenden Halogensubstitution praktisch bedeutungslos, und deswegen sind die Versuchsergebnisse nicht angeführt.

Die Leerversuche mit Hildtscher Lösung (vgl. Tabelle A 3) ergaben, daß die ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe unter den bekannten Versuchsbedingungen von dieser Lösung nicht angegriffen werden. Da die Hildtsche Lösung bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung der Fette — unter Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Fettlösungsmittel — nicht nur additiv, sondern auch substitutiv wirkt, so waren bei Anwendung des Di- und Trichloräthylens richtige Jodzahlen nicht zu erwarten. Auffallend war nur, daß die Zahlen im vorliegenden Falle meistens niedriger ausfielen als bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff, was wohl auf intermediär sich abspielende Reaktionen unter Mitwirkung des sich bei der Substitution abspaltenden Chlorwasserstoffs zurückzuführen ist. Ölsäure gab mit Hildt-Lösung bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff die Jodzahl 101,1, von Trichloräthylen 82,9, Ricinusöl 121,0 und 84,3 und Sesamöl bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff die Jodzahl 124,7 und von Dichloräthylen 102,1. Es wurden allerdings bei Hildt-Versuchen manchmal auch höhere Werte mit den Chloräthylenen erhalten. So hat bei einem Versuch mit Dichloräthylen die oben bereits verzeichnete Ölsäure die Jodzahl 110,9 (mit CCl_4 101,1) ergeben. Da die Hildt-Lösung analytisch bedeutungslos ist, haben wir das Verhalten nicht näher untersucht.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Es wurde festgestellt, daß die ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe symmetrisches und asymmetrisches Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen beim Behandeln mit Hübl-, Wijs- oder anderen „Jodlösungen“, die Jodmonochlorid als wirksames Agens enthalten, in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise kein Halogenadditionsvermögen aufweisen.

Dieser Befund bildet einen Beitrag zur Kenntnis des Sättigungscharakters der genannten Chloräthylene,

¹⁾ Vgl. B. M. Margosches und Richard Baru, Studien über Vorschläge zur Bestimmung der Jodzahl mittels einer Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff, Z. f. angew. Chemie 34, 454 (1921). Vgl. auch S. 218, Fußnote 2.

— allgemein zur Kenntnis der Natur der Lückenbindung — und eine weitere Stütze für die von J. U. Nef (1897), H. Ingle (1904), Hugo Bauer (1904) u. a. aufgestellten Sätze, betreffend die Beeinflussung der Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen.

Von dem festgestellten Verhalten könnte durch Anwendung von Di-, Tri- oder Perchloräthylen als Fettlösungsmittel bei der Bestimmung der Jodzahl praktisch Gebrauch gemacht werden.