Bestimmung der „Wasserstoffzahl“ als Methode zur Bestimmung des ungesättigten Charakters organischer Verbindungen, analog der Jodzahl nach v. Hübl und Wijs.

Von

S. Fokin.¹⁾

(Mit einer Abbildung.)

In vorliegender Arbeit beabsichtige ich zu zeigen, inwiefern die von mir vorgeschlagene Methode anwendbar ist, und zwar sowohl bei wissenschaftlich analytischen, als auch bei technischen Materialuntersuchungen jener Branchen, in denen man mit ungesättigten organischen Verbindungen zu tun hat, wie zum Beispiel in der Fettindustrie.

Bevor ich jedoch diese neue Methode und die allgemein angewandten von Hübl und Wijs einer vergleichenden Beurteilung unterziehe, will ich lieber eine Tabelle meiner Beobachtungen vorausschicken.

Substanz	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Wijs	Wasserstoffzahl, die der Jodzahl nach Wijs entspricht (oder theoretische)	Ge- fundene Wasser- stoffzahl
Elaidinsäure	—	89,9	78,8	78,6 79,4 81,4 80,2 79,7 79,4
Oleinsäure von Kahlbaum	95,8	98,1	86,2	87,2 86,9 86,6
Fettsäuren von Sonnen- blumenöl	138,1	140,1	122,9	120,8 119,6

¹⁾ Übersetzt von Dr. Ch. Chorower, Zürich.

Substanz	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Wijs	Wasserstoffzahl, die der Jodzahl nach Wijs entspricht (oder theoretische)	Ge- fundene Wasser- stoffzahl
Fettsäuren des Leinöles	185,0	191,0	166,0	164,9 166,3
Rizinusöl	—	86,0	75,5	73,7
Krotonsäure	<u>22,9</u> theoretisch	<u>40,0</u> 295,1	theoretisch 258,4	260,9
Undezyllensäure	<u>128,6</u> theoretisch	<u>132,1</u> 138,0	114,1	115,6
Erukasäure (ranzige)	—	68,1	65,6	39,4
Maleinsäure	0	0	theoretisch 191,0	190,6 191,6 191,2
Akonitsäure	—	0	theoretisch 127,7	131,0
Zitrakonsäure	0	0	theoretisch 171,1	175,2
Zimtsäure	<u>13,7</u> theoretisch	<u>9,4</u> für $J_2 = 171,3$	150,1	215,0 ¹⁾
Kolophonium	—	122,5	—	0
Naphtalin	0	3,1	—	0
Benzoësäure	0	0	—	0
Resorzin	668,9 theoret. für J_6 693,0	452,0 theoret. für J_4 462,0	—	0
Hydrochinon	—	295,6 (für $J_2 = 231,0$)	—	—
Pyro-Katechin	369,0 für J_4 theoret. 462,0	289,1	—	—

¹⁾ Eine Erklärung findet sich später.

Substanz	Jodzahl nach Hübl	Jodzahl nach Wijs	Wasserstoffzahl, die der Jodzahl nach Wijs entspricht (oder theoretische)	Ge- fundene Wasser- stoffzahl
Pyrogallol	392,6 theoret. für J ₄ 404,0	281,0 theoret. für J ₂ 202,0	—	0
Zymol	—	16,0	—	0

Unter der »Wasserstoffzahl« verstehe ich die Zahl der Kubikzentimeter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck (1 Liter wiegt 0,09 g), welche mit 1 g der betreffenden Substanz in Reaktion treten.

Der Hübl'schen Methode schenkte ich am wenigsten Aufmerksamkeit, aus dem Grunde, weil dieselbe ähnliche Resultate liefert wie das Verfahren von Wijs, wobei aber die Zahlen von Wijs, abgesehen von Phenolen und der Zimtsäure, etwas grösser sind.

Wir machen hierbei folgende charakteristische Beobachtungen:

a) Die niederen Säuren, zum Beispiel Krotonsäure¹⁾, geben ganz unbestimmte Zahlen.

b) Zwei- und mehrbasische Säuren der Fettreihe wie Malein-, Zitronen-, Aconitsäure und andere addieren Halogen überhaupt nicht; die Anhäufung von elektronegativen COOH-Gruppen im Molekül erschwert die Einführung von neuen elektronegativen Elementen.

c) Aromatische Derivate, sogar Zimtsäure, reagieren fast gar nicht. Was nun die Phenole betrifft, so haben wir hier sicher den Fall einer Substitutionsreaktion. Ohne vorläufig auf die nähere Betrachtung dieser Tatsache einzugehen, muss man doch zugeben, dass ein derartiges Verhältnis der Lösungen von Hübl und Wijs nicht zu Gunsten derselben spricht.

d) Kolophonium und wahrscheinlich auch andere Terpen-Derivate reagieren zwar mit beiden Lösungen, allein ob wir es mit einer Reaktion direkter Vereinigung zu tun haben, ist ebenso zweifelhaft wie bei den Phenolen.

¹⁾ Ein analoges Verhalten beobachtete ich früher auch bei Allylalkohol und Akrylsäure.

Also, gegenüber ungesättigten Verbindungen der Fettreihe verhalten sich die Lösungen von Hübl und Wijs nicht in allen Fällen gleich. Die aromatischen Verbindungen reagieren überhaupt nicht, wenn nicht etwa Substitution eintritt, doch besteht keine Berechtigung, diese Regel auf alle zyklischen Verbindungen anzuwenden.

Betrachten wir die letzte Rubrik der Tabelle, so bemerken wir etwas anderes: Alle untersuchten ungesättigten Verbindungen der Fettreihe reagieren immer, mehr oder weniger leicht, mit Wasserstoff. Zyklische Substanzen mit Doppelbindungen absorbieren bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck keinen Wasserstoff. Die teilweise Reduktion des Benzolkernes in der Zimtsäure und im Nitrobenzol erkläre ich durch den Charakter der Radikale, die den Benzolwasserstoff substituieren¹⁾, und ordne dies in eine besondere Kategorie ein, welche ich vor der Hand nicht berühren will.

Die Bestimmung selbst wird in einem 50 bis 100 *ccm* fassenden Kolben **A** (Fig. 25) ausgeführt. In der Mitte desselben, auf dem Boden, wird

Fig. 25.

¹⁾ Journal der russischen phys.-chem. Gesellsch. 1908, S. 317.

ein Gläschen **a** eingeschmolzen, was man selbst ausführen kann. Die zu untersuchende Substanz wird in den Kolben selbst eingegossen, beziehungsweise eingeschüttet; der Katalysator (ich wandte immer molekulares Platin an) in einer Menge von 0,1—0,02 g wird in das Gläschen **a** eingetragen und mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ccm Wasser befeuchtet, um nachher die direkte Berührung des Platins mit Wasserstoff zu vermeiden, weil der Katalysator in ähnlichen Fällen, wie beobachtet wurde, einen enormen Teil seiner Aktivität einbüsst. Man giesst dann in den Kolben 20—30 ccm Alkohol, schliesst mit einem Gummistopfen und verbindet mit einem Druckschlauch **b**, durch welchen man die Luft aussaugt. Der grösseren Sicherheit halber empfiehlt es sich, den Stopfen sowie den Schlauch **b** während der Evakuierung mit einer heissen Schmelze von Wachs mit Paraffin zu bedecken. Zur Evakuierung muss man einen gut funktionierenden Apparat haben. Als sehr geeignet hat sich die Wasserpumpe von Alvergnyat erwiesen, wenn nur der Wasserdruck des Laboratoriums genügend ist (nicht unter 5 Meter). Das Auspumpen der Luft dauert so lange, bis das Auftreten von Blasen aufhört, wozu man 5 Minuten braucht. Einfaches Auswaschen des Kolbens mit Wasserstoff hat sich als ungenügend herausgestellt. Man muss noch den im Alkohol aufgelösten Sauerstoff entfernen. Die Anwesenheit des letzteren würde bei 30 ccm ungefähr 20 ccm mehr geben, als es die Rechnung verlangt.¹⁾

Während des Operationsverlaufes bereitet man sich die Bürette **B** (ihr Volumen beträgt 200 ccm) für den Versuch selbst vor. Durch Heben der Druckkugel **C** lässt man das Quecksilber in der Bürette steigen, bis der oben aufgegossene Alkohol alle Verbindungsröhrchen **c**, **d** und **g** bis dicht an den Hahn **K** des Gasometers **D** voll füllt. Durch Aussaugen der Luft (zum Beispiel durch den Mund) durch das Röhrchen **e** kann man leicht erreichen, dass nirgends in den Verbindungsröhrchen ein von der Flüssigkeit nicht angefüllter Raum bleibt. Ist die Luft aus dem Kolben **A** heraus, so quetscht man das Ende des Schlauches **b** zusammen, beseitigt die Pumpe und verbindet den Kolben mit der Bürette **B** ohne den Quetschhahn auf dem Schlauche **b** (in Fig. 25 nicht abgebildet) los zu machen. Durch Öffnen der Hähne **F** und **K** verdrängt man den Alkohol aus den Verbindungsröhrchen nach der Bürette **B** (bei tief liegender Kugel **C**); man nimmt dann den Quetschhahn vom Schlauch **b**

¹⁾ Siehe Moissan, Chimie minerale.

vorsichtig herunter. Hat der Wasserstoff den Kolben **A** und die Bürette **B** gefüllt, so stellt man das Quecksilber in **C** und **B** auf gleiche Höhe ein und markiert dieselbe auf der Bürette. Hierbei muss der Hahn **K** schon geschlossen sein; noch besser ist es, man bringt ausserdem einen kleinen Quetschhahn zwischen den **T**-Röhrchen **c** und **d** an.

Indem man das Gefäß **C** möglichst hoch hebt, bringt man den Kolben **A** in's Schütteln. Während des Reaktionsverlaufes muss man darauf achten, dass das Quecksilber nicht von der Bürette **B** in den Kolben **A** hinübersteige. Zu diesem Zwecke lässt man das Gefäß **C** in gewissen Momenten sinken.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt vollständig von dem Katalysatorquantum ab; aber auch die Eigenschaft einiger Substanzen (zum Beispiel der Akonit-, der Zitronensäure und anderer), den Niederschlag zu Flocken und Klumpen zu koagulieren, spielt hierbei keine geringe Rolle. Es wird dadurch die Platinoberfläche vermindert und der Prozess wird natürlich verzögert. Man merkt sich Temperatur und Barometerstand. Die Spannung der Alkoholdämpfe kann man bei Durchführung jedes Versuches leicht feststellen.

Am wünschenswertesten ist es, dass das ganze Wasserstoffvolumen im Kolben **A** Platz finde, oder wenigstens, dass sein Rest in **B** möglichst gering sei.

Da die Gewinnung von reinem Wasserstoff umständlich ist, so arbeitete ich mit elektrolytischem Wasserstoff. Gewöhnlich enthält letzterer nach Untersuchungen mit Pyrogallol zirka 1—2 % Sauerstoff.

Viele misslungene Versuche überzeugten mich, dass man auch mit der Qualität des Alkohols rechnen muss.

Ich lasse einige spezielle Beispiele folgen:

Elaidinsäure.

1. Angewandt 0,7 g Elaidinsäure. Nicht über 0,03 g Platin. Das Gesamtvolumen des Gasraumes beträgt 350 ccm. Der Wasserstoff enthielt (durch Pyrogallol bestimmt) 1,2 % Sauerstoff. Im ganzen 4,2 ccm Sauerstoff. Bei der Reaktion verschwinden 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff, folglich $4,2 \times 3 = 12,6$ ccm.

Die direkte Beobachtung (Kontrollversuch) zeigte, dass der Alkohol selbst bei denselben Bedingungen eine Absorption von 7,5 ccm ergibt,

welche durch die Reduktion der Aldehyde, Ketone u. s. w., die in ihm enthalten sind, verbraucht werden.

Die Jodzahl nach Wijs ist = 89,9, was einer Wasserstoffzahl von 78,8 *ccm* entspricht.

Der Barometerstand $H = 755 \text{ mm}$. Die Tension der Alkoholdämpfe $h = 44 \text{ mm}$. Temperatur $t = 20^{\circ}$. Zur Reduktion des Gasvolumens auf 0° und 760 mm ist der Koeffizient $k = \frac{1}{1,145}$ anzuwenden.

Nach 10 Minuten wurden 80 *ccm* Wasserstoff absorbiert.

« 38 « « 84 « « «

« $1\frac{1}{2}$ Stunden « 84 « « «

Es ergibt sich somit:

$$\frac{84 - (7,5 + 12,6)}{1,145 \cdot 0,7} = 79,7 \text{ ccm.}$$

2. Angewandt dieselbe Elaidinsäure. $H = 757 \text{ mm}$; $h = 42 \text{ mm}$; $k = \frac{1}{1,14}$. Der Versuch wurde in einem sehr kleinen Kolben (30 *ccm*) ausgeführt. Die Menge der Elaidinsäure = 0,7206 g. Zur Reduktion wurden 75,5 *ccm* verbraucht. Die Reduktionszahl auf Sauerstoff beträgt 8,3 *ccm*, auf Alkohol 1,9 *ccm*. Somit:

$$\frac{75,5 - 10,2}{1,14 \cdot 0,7206} = 79,4 \text{ ccm.}$$

Oleinsäure von Kahlbaum.

Die Säure enthält Leinöl, weil sie wahrscheinlich aus Mandelöl dargestellt wird. Ihre Jodzahl nach Wijs beträgt 98,1, was einer Wasserstoffzahl von 86,2 *ccm* entspricht.

3. Abgewogen 0,659 g; $k = \frac{1}{1,146}$. Im Kolben und Bürette befinden sich im ganzen 315 *ccm* Gas. Sauerstoff = $2\frac{0}{10}$. Der Alkohol absorbiert 6,8 *ccm*. $H = 755 \text{ mm}$; $h = 44 \text{ mm}$.

Nach 20 Minuten wurden 90 *ccm* Wasserstoff absorbiert.

« 39 « « 90,5 « « «

« $1\frac{1}{2}$ Stunde « 91,0 « « «

Somit:

$$\frac{91 - (18,9 + 6,8)}{1,146 \cdot 0,659} = 86,3 \text{ ccm.}$$

4. Auf 0,7207 g derselben Oleinsäure wurden 72,0 ccm Wasserstoff verbraucht. Der Prozess endete nach 28 Minuten. $k = \frac{1}{1,15}$.

Somit:
$$\frac{72,0}{1,15 \cdot 0,7207} = 86,9 \text{ ccm.}$$

5. Neuer Versuch. Abgewogen 0,6927 g Oleinsäure, welche 69 ccm Wasserstoff absorbierten. Der Prozess ist nach 20 Minuten beendet; $k = \frac{1}{1,15}$.

Somit:
$$\frac{69,0}{1,15 \cdot 0,6927} = 86,6 \text{ ccm.}$$

Fettsäuren des Sonnenblumenöles.

Die Jodzahl nach Wijs = 140,1, was einer Wasserstoffzahl von 122,9 ccm entspricht.

6. Abgewogen 0,769 g Substanz.

Nach 3 Minuten kristallisiert es aus

4	<	wurden	123	ccm	Wasserstoff	absorbiert.
10	<	<	125	<	<	<
20	<	<	126	<	<	<
30	<	<	128,5	<	<	<
50	<	<	128,5	<	<	<

Man hatte im ganzen 330 ccm Gas mit einem Gehalt von 1,2 % Sauerstoff. Alkohol absorbiert 6,8 ccm; $k = \frac{1}{1,182}$.

$$\frac{128,5 - (11,9 + 6,8)}{1,182 \cdot 0,769} = 120,8 \text{ ccm.}$$

7. 0,815 g von derselben Fettsäure angewandt; $k = \frac{1}{1,171}$; Sauerstoffgehalt = 2 %; auf Alkohol werden 6,8 ccm verbraucht. Im ganzen waren 300 ccm Gas vorhanden.

Nach 15 Minuten wurden 137,5 ccm Wasserstoff absorbiert

<	20	<	<	138,5	<	<	<
<	40	<	<	139,0	<	<	<
<	60	<	<	139,0	<	<	< ¹⁾

Somit:
$$\frac{139 - (18 + 6,8)}{1,171 \cdot 0,815} = 119,6 \text{ ccm.}$$

¹⁾ Der Prozess wird durch die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff verzögert.

Fettsäuren des Leinöles.

Jodzahl nach Wijs = 191,0. Entsprechende Wasserstoffzahl = 166,6 *ccm*.

8. Angewandt 0,525 *g* Substanz. Der Gehalt an Sauerstoff beträgt 1,2 % des Gases. $k = \frac{1}{1,1485}$.

Nach 2 Minuten kristallisiert es aus

< 4	<	wurden 113 <i>ccm</i> Wasserstoff absorbiert.			
< 10	<	< 116	<	<	<
< 15	<	< 118,7	<	<	<
< 30	<	< 118,7	<	<	<

Die Korrektur beträgt 12,5 *ccm* für Sauerstoff, 6,8 *ccm* für Alkohol.

Somit:

$$\frac{118,7 - (12,5 + 6,8)}{1,1485 \cdot 0,525} = 164,9 \text{ ccm.}$$

9. Neuer Versuch. Abgewogen 0,592 *g* derselben Säure. Der Sauerstoffgehalt beträgt 2 % . Es waren 344 *ccm* Gas vorhanden. $k = \frac{1}{1,171}$. Die Reaktion ist beendet nach 26 Minuten. Es wurden 143 *ccm* absorbiert. Die Korrektur beträgt 20,6 für Sauerstoff, und 6,8 *ccm* für Alkohol.

$$\frac{143,0 - (20,6 + 6,8)}{1,171 \cdot 0,592} = 166,3 \text{ ccm.}$$

Rizinusöl.

10. Die Jodzahl nach Wijs = 86,0; die entsprechende Wasserstoffzahl beträgt 75,5 *ccm*.

Angewandt 0,8717 *g* Öl. $k = \frac{1}{1,162}$; Korrektur = (18,6 für Sauerstoff und 6,8 für Alkohol) = 25,4 *ccm*.

Nach 1 Stunde wurden 88 *ccm* Wasserstoff absorbiert.

< 2	<	< 98	<	<	<
< 2 $\frac{1}{2}$	<	< 100	<	<	<
< 3 $\frac{1}{2}$	<	< 100	<	<	<

Somit:

$$\frac{100 - 25,4}{1,162 \cdot 0,8717} = 73,7 \text{ ccm.}$$

Krotonsäure.

11. Angewandt 0,4003 g Substanz. Nach der Analyse des basischen Salzes hat sich das Präparat als sehr rein erwiesen. $k = \frac{1}{1,145}$.

Korrektur für Sauerstoff = 21,6, für Alkohol 6,8 ccm.

Nach 37 Minuten wurden 147 ccm Wasserstoff absorbiert.

< 90	<	<	148	<	<	<
< 120	<	<	148	<	<	<

$$\frac{148 - (21,6 + 6,8)}{1,145 \cdot 0,4003} = 260,9 \text{ ccm.}$$

Theoretisch berechnet 258,4.

Undezyllensäure.

12. Die Jodzahl nach Wijs beträgt 132,1; die entsprechende Wasserstoffzahl 114,1.

Angewandt 0,654 g Undezyllensäure; $k = \frac{1}{1,177}$. Allgemeine Korrektur = 27 ccm.

Nach 8 Minuten wurden $111\frac{1}{2}$ ccm Wasserstoff absorbiert.

< 16	<	<	113	<	<	<
< 53	<	<	116	<	<	<
< 93	<	<	116	<	<	<

$$\frac{116 - 27}{1,177 \cdot 0,654} = 115,6 \text{ ccm.}$$

Erukasäure.

13. Die Jodzahl nach Wijs ist 68,1. Die entsprechende Wasserstoffzahl beträgt 65,6. Das Präparat war aus der Sammlung genommen. Ein sehr altes Produkt mit stark ranzigem Geruch; im geschmolzenen Zustande ist es trübe.

Von 1,445 g Substanz wurden 66 ccm Wasserstoff absorbiert.

$$k = \frac{1}{1,16}.$$

$$\frac{66,0}{1,445 \cdot 1,16} = 39,4 \text{ ccm.}$$

Maleinsäure.

Das Präparat hat sich nach der vorgenommenen Analyse als sehr rein erwiesen. Die theoretische Wasserstoffzahl = 191,0.

14. Angewandt 0,2 g der Maleinsäure; im ganzen waren es 360 ccm Gas. Sauerstoff = 1,2 %; $k = \frac{1}{1,173}$. Die Korrektur beträgt 19,8 ccm.

Nach 8 Minuten wurden 31 ccm Wasserstoff absorbiert.

< 18	<	< 47	<	<	<
< 29	<	< 56,5	<	<	<
< 38	<	< 61,0	<	<	<
< 3 Stunden	<	< 64,5	<	<	<

Somit:

$$\frac{44,7}{1,173 \cdot 0,2} = 190,6 \text{ ccm.}$$

15. Neuer Versuch. Angewandt 0,3 g derselben Säure. Es wurden 91,5 ccm Wasserstoff absorbiert; $k = \frac{1}{1,14}$; Korrektur = 26,0 ccm.

$$\frac{91,5 - 26,0}{1,14 \cdot 0,3} = 191,6 \text{ ccm.}$$

Akonitsäure.

16) Es wurde 0,1 g Platin angewandt. Abgewogen 0,6195 g Substanz; $k = \frac{1}{1,182}$; Korrektur = 27 ccm.

Nach 10 Minuten wurden 59 $\frac{1}{2}$ ccm Wasserstoff absorbiert.

< 43	<	< 89	<	<	<
< 82	<	< 114	<	<	<
< 127	<	< 123	<	<	<
< 180	<	< 123	<	<	<

Somit:

$$\frac{96}{1,182 \cdot 0,6195} = 131 \text{ ccm.}$$

Theoretisch = 127,7 ccm.

Zitrakonsäure.

Auch hier wird eine grosse Platinmenge gebraucht.

17. Angewandt 0,4995 g Zitrakonsäure, 0,1 g Platin; $k = \frac{1}{1,154}$; die Korrektur beträgt 20,2 + 6,8 = 27 ccm.

Nach 7 Minuten wurden 71 *ccm* Wasserstoff absorbiert.

« 60	«	« 127	«	«	«
« 80	«	« 128	«	«	«

$$\frac{128 - 27}{0,4995 \cdot 1,154} = 175,2 \text{ ccm.}$$

Theoretisch berechnet 171,1.

Zimtsäure.

18. Das Präparat ist rein. Angewandt 0,5235 *g* Substanz:

$$k = \frac{1}{1,154}. \text{ Die Korrektur beträgt } 28 \text{ ccm.}$$

Nach 10 Minuten wurden 120 *ccm* Wasserstoff absorbiert.

« 25	«	« 137	«	«	«
« 60	«	« 150	«	«	«
« 129	«	« 154 $\frac{1}{2}$	«	«	«
« 200	«	« 158	«	«	«

Somit:

$$\frac{158 - 28}{1,154 \cdot 0,5235} = 215,2 \text{ ccm.}$$

Theoretisch berechnet 150,1.

Hier, wie auch bei Nitrobenzol, findet eine wenn auch sehr geringe Hydrierung des Benzolringes statt.

Die übrigen Beispiele bedürfen keines Kommentars, und deswegen beschränke ich mich darauf, sie in der oben gegebenen Tabelle anzuführen.