

nügenden Quantität derselben, theils weil mich derartige Arbeiten zu weit führen würden, unterlassen.

Zum Schluss füge ich nur noch hinzu: wenn wir uns erinnern, dass im Allgemeinen die Blutfarbstoffe theilweise in 70 % Alkohol, vollständig aber in ammoniakalischem Alkohol löslich sind, und dass derartige Lösungen bei hinreichender Concentration sich durch charakteristische Absorptionsstreifen vor dem Spalt des Spectralapparates auszeichnen, so müssen wir folgern, dass in den von mir untersuchten Fliegen sich keine Farbstoffe nachweisen liessen, die ihren Eigenschaften nach mit den bekannten Blutfarbstoffen zu vergleichen wären.

Tiflis, 1. October 1892.

Zur Jodadditionsmethode.

Von

F. Gantter.

Bei der zur Untersuchung der Fette so werthvollen Jodadditionsmethode von Hübl¹⁾ lässt man eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid auf die in Chloroform gelösten Fette einwirken. Es sollen sich dabei unter Umständen, welche eine Substitution ausschliessen, aus den ungesättigten Fettsäuren Chlorjodadditionsproducte bilden, während anwesende gesättigte Fettsäuren dabei nicht verändert werden sollen. Der Umstand, dass zur Durchführung der Jodaddition die Gegenwart von Quecksilberchlorid erforderlich ist, gab mir Veranlassung zu untersuchen, ob dasselbe von Einfluss bei der Einwirkung des Jods auf die Fette ist. Da aber, wie Hübl selbst angibt und wie später von anderer Seite mehrfach bestätigt wurde, der Titer der alkoholischen Jodlösung nicht ganz unveränderlich ist, so stellte ich die Normaljodlösung durch Lösen des Jods in Tetrachlorkohlenstoff her, da von einer Einwirkung des Jods auf dieses Lösungsmittel keine Rede sein kann und daher eine vollständige Titerbeständigkeit der Normallösung mit Sicherheit zu erwarten war. Die Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffs hat aber noch den weiteren Vortheil, dass er die Fette mit Leichtigkeit löst, dass also die Anwendung eines besonderen Lösungsmittels für dieselben, wie Chloroform, wegfällt, und die Fette in der

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. **253**, 281; diese Zeitschrift **25**, 432.

Normaljodlösung direct gelöst werden können. Mit Hilfe einer solchen Normaljodlösung wird sich der Einfluss des Quecksilberchlorids leicht feststellen lassen, wenn man bestimmte Mengen von Normaljodlösung auf gleiche Fettmengen theils ohne, theils mit Zusatz von Quecksilberchlorid einwirken lässt und dann die Menge des absorbirten Jods ermittelt.

Zu diesem Zwecke wurden einerseits 10 g Jod gelöst in 1000 cc Tetrachlorkohlenstoff, anderseits die diesen äquivalente Menge von 19,528 g Natriumthiosulfat in 1000 cc Wasser. Der Titer der Jodlösung lässt sich mit der Thiosulfatlösung genau in der gleichen Weise wie sonst stellen; dabei ist nur darauf zu sehen, dass nach jedesmaligem Zusatz der Thiosulfatlösung stark umgeschüttelt werden muss. Weiter wurden gelöst 5 g Quecksilberchlorid in möglichst wenig absolutem Alkohol und diese Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff auf 100 cc gebracht. Um zu sehen, ob die Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid unveränderlich ist, wurden 25 cc Jodlösung mit 10 cc Quecksilberchloridlösung gemischt und dann wurde nach 24 Stunden der Titer der Jodlösung bestimmt. Derselbe war vollständig unverändert geblieben.

Zu einem Vorversuch wurden nun dreimal je 100 mg Leinöl in 10 cc Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung gesetzt:

a) 5 cc Jodlösung + 1 cc = 50 mg HgCl_2

b) 5 „ „ + 5 „ = 250 „ „

c) 5 „ „ + 10 „ = 500 „ „

Nach 5 Minuten war c) vollständig entfärbt, b) deutlich heller geworden, a) augenscheinlich unverändert geblieben. Nach 10 Minuten war auch b) vollständig entfärbt. Zu den Lösungen b) und c) wurden nun nochmals 5 cc Jodlösung gegeben. Nach 10 Minuten war c), nach 30 Minuten b) vollständig entfärbt. Es erhielten nun alle drei Lösungen nochmals je 5 cc Jodlösung und wurden 48 Stunden lang stehen gelassen. Im Ganzen hatten somit a) 2 mal 5 cc = 100 mg J, b) und c) 3 mal 5 cc = 150 mg J erhalten. Es wurde nun mit der Thiosulfatlösung die Menge des noch vorhandenen freien Jods ermittelt und aus der Differenz die Milligramme des absorbirten Jods in allen drei Lösungen berechnet. Dabei wurde gefunden:

100 mg Leinöl absorbiren nach Zusatz von

100 mg J + 50 mg HgCl_2 83,5 mg J

150 „ „ + 250 „ „ 141,0 „ „

150 „ „ + 500 „ „ 148,0 „ „

Hieraus ergibt sich, dass, wie schon der Augenschein zeigt, die Menge des absorbirten Jods verschieden ist, je nachdem mehr oder weniger Quecksilberchlorid zugesetzt wurde.

Der Versuch wurde nun unter Verwendung eines sehr bedeutenden Ueberschusses von Jod in folgender Weise wiederholt. Es wurden je 100 *mg* Leinöl mit 60 *cc* Jodlösung = 600 *mg* Jod und 0; 250; 500; 1000 *mg* HgCl_2 dreimal 24 Stunden lang stehen gelassen und dann wie vorher die Menge des absorbirten Jods bestimmt. Dabei wurde gefunden:

100 *mg* Leinöl absorbiren nach Zusatz von

	0 <i>mg</i> HgCl_2	85,3 <i>mg</i> Jod
250 <	<	156,4 < <
500 <	<	173,6 < <
1000 <	<	188,4 < <

Diese Versuchsreihe zeigt wiederum, dass, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Jod, die Menge des absorbirten Jods abhängig ist von der Menge des zugesetzten Quecksilberchlorids.

Ein Vergleich der ersten Versuchsreihe mit der zweiten zeigt ferner, dass die Menge des absorbirten Jods ausserdem noch abhängig ist von der Grösse des Jodüberschusses, denn es absorbirten 100 *mg* Leinöl bei Anwendung von

150 <i>mg</i> Jod	+	250 <i>mg</i> HgCl_2	83,5 <i>mg</i> Jod
600 <	<	+ 250 <	< 156,4 < <
150 <	<	+ 500 <	< 141,0 < <
600 <	<	+ 500 <	< 173,0 < <

Ein weiterer Versuch wurde noch mit Schweinefett gemacht mit folgendem Ergebniss:

100 *mg* Schweinefett absorbiren bei Anwendung von 500 *mg* Jod und

	0 <i>mg</i> HgCl_2	25,0 <i>mg</i> Jod
250 <	<	61,0 < <
500 <	<	63,8 < <
1000 <	<	85,1 < <

Auch diese Versuchsreihe zeigt somit wiederum, dass die Grösse der Jodabsorption abhängig ist von der Menge des zugesetzten Quecksilberchlorids.

Da nun auf Grund dieser Versuche anzunehmen war, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Quecksilberchlorid auf die Fette nicht reine Jodaddition stattfindet, sondern dass die Einwirkung weiter geht, wurde noch eine Versuchsreihe über die Einwirkung von Jod und

Quecksilberchlorid auf gesättigte Fettsäuren angestellt. Zu diesem Zwecke wurden je 200 *mg* Laurinsäure und Stearinsäure mit 50 *cc* = 500 *mg* Jod und 0 *mg*, 500 *mg* und 1000 *mg* HgCl_2 zweimal 24 Stunden lang stehen gelassen und dann die Menge des absorbirten Jods bestimmt mit folgendem Ergebniss:

Es absorbirten 100 *mg*:

					Laurinsäure.	Stearinsäure.
nach Zusatz von	0 <i>mg</i>	HgCl_2	0,0 <i>mg</i> J	0,0 <i>mg</i> J		
« « « 500 « «			1,9 « «	2,9 « «		
« « « 1000 « «			4,3 « «	6,8 « «		

Diese Zahlen zeigen, dass selbst gesättigte Fettsäuren bei Gegenwart von Quecksilberchlorid Jod absorbiren können.

Auf Grund dieser Versuche kann es somit keinem Zweifel unterliegen, dass das Quecksilberchlorid bei der Hübl'schen Methode in die Reaction eingreift, und dass daher die nach derselben gefundenen »Jodzahlen« nicht das wahre Jodadditionsvermögen der Fette ausdrücken.

Diese Thatsache steht auch im Einklang mit der auffallenden Erscheinung, dass viele Fette und Oele nach der Hübl'schen Methode eine weit über 100 gehende Jodzahl ergeben, während reine Oelsäure überhaupt nur 90% Jod addiren kann. Wenn nun auch die nach Hübl's Methode gefundenen Jodzahlen nicht die absolute Jodzahl angeben, so sind sie doch relativ richtig, wenn stets ganz genau nach der ursprünglichen Vorschrift gearbeitet wurde, und liefern ein sehr werthvolles, zur Beurtheilung und zum Vergleiche der Fette brauchbares Material.

Heilbronn a. N., Chem. Laboratorium des Verfassers.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Jodzahl in Fetten und Oelen.

Von

F. Gantter.

Wie die in der vorigen Abhandlung beschriebenen Versuche gezeigt haben, geben die nach Hübl's Methode gefundenen Jodzahlen nicht das absolute Jodadditionsvermögen der Fette und Oele an, sondern nur das relative, weil das neben dem Jod gleichzeitig vorhandene Quecksilberchlorid eine weiter gehende Reaction bewirkt. Versucht man aber eine alkoholische Jodlösung mit Ausschluss von Quecksilberchlorid auf