

632 H. Kunz, Verwendbarkeit d. Paraffins als Schaumbrecher bei Destillat. und Meinungen Einzelner kaum genügen. „Multum e veritate etiam futuris relictum est.“

Aus dem Laboratorium der Schweizerischen agriculturchemischen Untersuchungsstation, Polytechnicum Zürich.

Ueber die Verwendbarkeit des Paraffins als Schaumbrecher bei Destillationen.

Von Dr. Hermann Kunz.

Die Veranlassung zu den Versuchen, über deren Resultate ich im Folgenden referire, wurde durch eine grössere Reihe von Destillationen gegeben, bei welchen es sich um die Bestimmungen des als Ammoniak vorhandenen Stickstoffs neben dem Gesamtstickstoff handelte.

Wie bekannt, darf in derartigen Fällen die Zersetzung der Ammoniaksalze mit Rücksicht auf die eventuelle Zersetzung fester gebundener Stickstoffverbindungen nur durch Magnesia event. Kalk, nicht aber mit Natriumhydroxyd geschehen.

Durch die Gegenwart dieser beiden Körper wird aber die an sich einfache Operation hinsichtlich ihrer schnellen Ausführung, zumal wenn man seine Aufmerksamkeit nicht einzig dem Gange der Destillation zuwenden kann, insofern erschwert, als dieselben siedende Flüssigkeiten zum Schäumen und Uebersteigen disponiren. Dieser Uebelstand macht sich durch die in agriculturchemischen Laboratorien fast alltägliche Wiederkehr solcher Bestimmungen noch fühlbarer.

Die Beobachtung einer siedenden Flüssigkeit von bedeutender Cohärenz, wie sie bei Destillationen mit Magnesia etc. entsteht, ergiebt zunächst, dass die zur Vermeidung des Stossens siedender Flüssigkeiten gewöhnlich in Gebrauch befindlichen Hilfsmittel, z. B. Platinspiralen, Glasstücke, granulirtes Zink etc., keine Abhülfe erwarten lassen, weil diese eben das Schäumen nicht verhindern können. Hiernach musste das Augenmerk neben Beschränkung des Aufwallens auf thunlichste Unterdrückung der Blasenbildung gerichtet werden.

Ausgehend von der bekannten Eigenschaft der fetten Oele und des Petroleums: ausgleichend auf bewegte Flüssigkeitsspiegel zu wir-

ken, lag es nahe, nach einem diesen analog wirkenden Körper zu suchen. Da derselbe jedoch neben Billigkeit auch die Vortheile völliger Indifferenz gegen chemische Agentien und leichter Reindarstellung bezw. Controle der Reinheit bieten, und ausserdem, wenn mit den Wasserdämpfen flüchtig, ohne Einfluss auf die in der Vorlage befindliche eingestellte Säure (HCl oder H^2SO^4) sein musste, so war von den beiden letzterwähnten Körpern von vornherein Abstand zu nehmen. Dafür wurde in dem Paraffin (Paraffin. solid.) ein Mittel gefunden, welches um so vollständiger allen den aufgestellten Bedingungen entspricht. Ausser seiner Indifferenz gegen Alkalien und Säuren sind es seine physikalischen Eigenschaften, die es für den gedachten Zweck besonders geeignet machen.

Bei gewöhnlicher Temperatur fest und doch schon unter 100° schmelzend, liefert es ein Liquidum, welches sich öllartig auf wässrigen Flüssigkeiten ausbreitet und dann in vollkommener Weise durch Verringerung der Wellenbildung auch die Schaumbildung verhindert.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass es durchaus nicht nothwendig, ja für ein gleichmässiges Sieden selbst nachtheilig ist, wenn die Paraffinschicht den ganzen Flüssigkeitsspiegel bedeckt. In der Regel genügen für einen Erlenmeyer'schen Kolben von 10—12 cm Bodendurchmesser (ca. 800 ccm Inhalt) bei 2—300 ccm Flüssigkeit 2—3 g Paraffin oder soviel, dass ein der Flüssigkeit aufschwimmender, peripherischer und der Kolbenwandung anliegender Paraffingürtel von 1—2 cm Breite entsteht, in dessen Centrum dann die Flüssigkeit ruhig und ohne jedes Schäumen siedet.

Schliesslich war es noch nothwendig, die Gleichheit der Analysenresultate bei Gegenwart und Abwesenheit von Paraffin durch Zahlen zu belegen: dies um so mehr, als das Paraffin die Eigenschaft besitzt, mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig zu sein. Dasselbe condensirt sich dann auf der vorgelegten Säure zu einem dünnen, beim Schütteln leicht zertheilbaren Häutchen.

Nachstehend lasse ich daher einige der in diesem Sinne und zwar stets mit gleichem Resultat ausgeführten Controlbestimmungen folgen, zu welchen das leicht völlig rein erhältliche und gut krystallisirende neutrale Ammoniumoxalat ($= \frac{\text{COONH}^4}{\text{COONH}^4} + 1 \text{ aq.} = 142$) in ausgesuchten Krystallen verwendet wurde.

Dasselbe enthält nach vorstehender Formel 19,718 Proc. N. Das aus 1,0 g des Salzes entbundene Ammoniak wurde in 40 ccm einer titrirten Schwefelsäure aufgefangen, welche 19,70 g SO^3 im Liter enthielt und dann der Säurerest mit Barytwasser zurücktitrirt, von welch letzterem 58,90 ccm zur Neutralisation der 40 ccm obiger Säure verbraucht wurden.

Aus diesen Zahlen berechnet sich der in Rechnung zu setzende N-Coëfficient zu 0,004715.

I. 1,0 g des Salzes in 200 ccm Wasser gelöst und mit Natronlauge ohne Paraffin destillirt, gab eine Ammoniakmenge, welche eine 41,90 ccm Barytwasser entsprechende Menge obiger Schwefelsäure neutralisirte, woraus sich der Stickstoffgehalt des Salzes zu 19,755 Proc. berechnet. Hiernach durfte die Zusammensetzung des verwendeten Salzes als der Formel entsprechend betrachtet werden.

II. 1,0 g des Salzes mit Calciumhydroxyd und Paraffin destillirt, ergab in gleicher Weise wie oben berechnet:

41,70 ccm Barytwasser à 0,004715 g N = 19,661 Proc. N.

III. 5,0 g des Salzes in 500 ccm Wasser gelöst und von der Lösung 100 ccm = 1,0 g Substanz mit Calciumhydroxyd und Paraffin destillirt, ergab:

41,85 ccm Barytwasser à 0,004715 g N = 19,732 Proc. N.

IV. 100 ccm derselben Lösung = 1,0 g Substanz mit aufgeschlemmter Magnesia und Paraffin destillirt, ergab:

41,70 ccm Barytwasser à 0,004715 g N = 19,661 Proc. N.

Wie vorstehende Zahlen zeigen, wird das Analysenresultat durch die Anwendung von Paraffin in keiner Weise alterirt, weshalb ich auch nicht anstehe, letzteres für den vorgedachten Zweck zu empfehlen.

Das zu den Versuchen angewendete Paraffin ist das gewöhnliche Handelsproduct, welches nach meinen bisherigen Erfahrungen genügend rein ist, um direct ohne vorhergegangene Reinigung verwendet zu werden. Würde dennoch für specielle Zwecke eine nochmalige Reinigung für nöthig erachtet, so hat dieselbe in der Weise zu geschehen, dass das Handelsproduct zunächst mit heisser verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und nach dem völligen Aussüssen mit heissem Wasser in analoger Weise mit schwach salzsäurehaltigem Wasser behandelt wird, worauf alsdann so lange mit heissem Wasser auszuwaschen ist, bis das Waschwasser ohne jede Einwirkung auf blaues Lackmuspapier oder Silbernitrat ist.

Noch sei darauf hingewiesen, dass man sowohl das mit den Wasserdämpfen übergehende, als auch das im Destillationskolben zurückbleibende Paraffin quantitativ wieder gewinnen kann. Zu dem Zwecke hat man nur sämtliche Destillationsrückstände wie Destillate zu sammeln und das nach dem Erkalten sich abscheidende Paraffin in der vorstehend beschriebenen Art für weitere Verwendung zu reinigen. Obwohl die Verwendbarkeit des Paraffins bisher nur für den angeführten Fall näher geprüft wurde, so glaubte ich doch diese kurze Notiz der Veröffentlichung übergeben zu dürfen, um das Verfahren auch bei anderen, analogen Arbeiten, wo sich gleiche Schwierigkeiten darbieten, zur Prüfung zu empfehlen.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose erhielt H. Kiliani einen mannitartigen Körper, den Arabit. Der Arabit hat die Formel $C^5H^{12}O^6$, bildet kleine farblose, zu harten Krystallwarzen vereinigte Nadeln und schmilzt bei 102° . Es wird also durch diese Einwirkung von Natriumamalgam ganz normal der Aldehyd in den zugehörigen Alkohol verwandelt. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 20, 1233.)

Amyrin, der in kaltem Alkohol schwer lösliche und daraus in Nadeln krystallisierende Theil des Elemiharzes ist schon vielfach untersucht worden, u. a. von Flückiger, Hesse und Ciamician; jedoch wird die Formel desselben verschieden angegeben. Bei einer erneuerten Untersuchung des Amyrins durch Alb. Vesterberg ergab sich, dass dasselbe ein Gemenge von zwei verschiedenen Alkoholen ist, indem es bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid zwei verschiedene Acetylderivate giebt. Durch Verseifung derselben mit alkoholischem Kali erhielt Verfasser zwei isomere Amyrine der Formel $C^{30}H^{60}O$.

α -Amyrin schmilzt bei $180-181^\circ$ und bildet lange feine Nadeln, die in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich sind; es ist rechtsdrehend. Wird α -Amyrin mit Petroläther übergossen und dann mit Phosphorpentachlorid behandelt, so erhält man nicht Amyrylchlorid, sondern, wahrscheinlich durch Abspaltung von HCl, einen Kohlenwasserstoff, das α -Amyrilen, $C^{30}H^{48}$, welches in Alkohol schwer löslich ist und aus Aether in sehr schönen, dicken, kurzen Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei $134-135^\circ$.

β -Amyrin schmilzt bei $193-194^\circ$, ist schwerer löslich wie das α -Amyrin. Seine Derivate sind ebenfalls entsprechend schwerer löslich und zeigen einen höheren Schmelzpunkt, wie die des α -Amyrins. Das β -Amyrilen, analog dargestellt dem α -Amyrilen, krystallisirt aus Benzol in 2 bis 3 cm langen, schmalen Prismen und schmilzt bei $175-178^\circ$. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 20, 1242.)