

ÜBER MONTANWACHS UND EINE NEUE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER SÄUREZAHLE UND VERSEIFUNGSZAHLE DUNKEL GEFÄRBTER ÖLE, FETTE UND WACHSE.

VON R. PSCHORR, J. K. PFAFF UND W. BERNDT.

(Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

A.

Unsere Untersuchung des Montanwachses mitteldeutscher Schmelzkohle, über die wir vor kurzem an anderer Stelle¹⁾ berichtet haben, hat folgendes ergeben:

Montanwachs besteht aus Harz, freier Montansäure, Estern der Montansäure mit aliphatischen Alkoholen, die wir als Tetracosanol, Cerylalkohol und Myricylalkohol identifizieren konnten, und etwa 30% Körpern unbekannter Zusammensetzung. Wir hatten die annähernden Mengen freier Montansäure und deren Ester in jener Arbeit aus den damals von uns erhaltenen SZ und VZ des Montanwachses errechnet und angegeben, daß das von uns untersuchte Wachs

höchstens 17% freie Montansäure
und 53% Montansäureester vermutlich enthielt.

Die Gesamtmenge an Montansäure ergab sich aus diesen Werten zu etwa 45%, die der gebundenen aliphatischen Alkohole zu etwa 25%.

Die Untersuchung des Montanwachses gleichen Ursprungs haben wir fortgesetzt. Es ist uns gelungen, die Trennung seiner Bestandteile soweit zu vereinfachen, daß die Isolierung der reinen Alkohole und reinen Montansäure annähernd quantitativ genannt werden kann. Wir erhielten aus 100 g Montanwachs etwa 20 g reine Alkohole und etwa 40 g reine Montansäure, Werte, die mit den oben errechneten ziemlich gut übereinstimmen.

In unserer früheren Arbeit hatten wir bei Bestimmung der SZ und VZ des Montanwachses reinen Alkohol als Lösungsmittel verwandt und nur etwa eine halbe Stunde erhitzt, da nach unseren Erfahrungen diese Versuchsbedingungen zur Bindung höherer Fettsäuren und zur Verseifung ihrer Ester, auf deren Ermittlung es uns vorwiegend ankam, genügten.

Dehnt man jedoch den Verseifungsvorgang in alkoholischer Lösung auf 4–5 Stunden aus, oder setzt dem Alkohol nach dem Vorschlag von Marcusson und Smelkus²⁾, Holde³⁾, Salvaterra⁴⁾ zur Erzielung einer klaren Lösung des Montanwachses Benzol oder Xylol zu, so erhält man eine um etwa 17 Einheiten höhere Verseifungszahl.

Die Entscheidung der Frage, ob dieser Unterschied darauf beruht, daß die in Alkohol sehr schwer löslichen Anteile des Montanwachses saure Produkte sind, die sich nur infolge ihrer Schwerlöslichkeit bei der Bestimmung der SZ nach Graefe der Neutralisation entziehen, oder ob sie schwer verseifbare Ester enthalten, war zunächst nicht möglich, da unter den erweiterten Versuchsbedingungen die Bestimmung der SZ an der dunklen Färbung der Lösungen scheiterte, die auch nicht annähernd genau den Endpunkt der Neutralisation erkennen ließ.

Um über die Bestandteile des Montanwachses einen weiteren Einblick zu gewinnen, wie auch um allgemein in ähnlichen Fällen trotz der dunklen Färbung der Lösungen eine genaue Bestimmung der SZ zu ermöglichen, haben wir die nachstehend beschriebene Methode ausgearbeitet, deren Ergebnis für die Montanwachsfrage des Zusammenhangs wegen vorweg angeführt sei. Sie ergab für die SZ des Montanwachses Werte zwischen 22,6 und 23,1, d. h. nur um 3–4 Einheiten höhere als wir sie nach Graefe ermittelten. Die hohe VZ von etwa 77 in alkoholisch-benzolischer Lösung gegenüber dem früheren Wert von etwa 60 darf somit im wesentlichen auf die Anwesenheit schwer verseifbarer Ester, die in den 30% Körpern unbekannter Zusammensetzung zu suchen sind, zurückgeführt werden. Über die chemische Natur dieser Ester vermögen wir vorläufig noch keine Angaben zu machen.

Die Bestimmung der SZ stößt nicht nur beim Montanwachs auf Schwierigkeiten. Viele stark gefärbte natürliche Fette, Öle und Wachse liefern bei der Titration undeutliche Farbumschläge. Phenolphthalein versagt als Indikator schon bei mäßiger Färbung, besser verwendbar sind Alkaliblauf 6b und das neuerdings von Holde⁵⁾ empfohlene Thymolphthalein, jedoch lassen auch diese bei stärker gefärbten Lösungen den Farbumschlag nicht mehr deutlich erkennen, es sei denn, daß man die Lösungen auf Kosten der Genauigkeit übermäßig verdünnt.

Unsere neue Methode zur Bestimmung der SZ beruht im wesentlichen darauf, daß die in dem zu untersuchenden Öl, Fett oder Wachs vorkommenden Säuren (mit Ausnahme der Harzsäuren) durch Umsetzung ihrer alkoholischen Lösungen mit Natriumacetat und Chlorcalcium sehr schwer in Alkohol und Wasser lösliche Kalksalze bilden, und daß ferner die gleichzeitig freiwerdende Essigsäure sich unschwer mit Phenolphthalein titrieren läßt, da beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser die durch ihre Färbung störenden Beimengungen ausfallen und mit den Kalksalzen durch Filtration abgetrennt werden können. Hat man es mit Materialien zu tun, die in Alkohol allein zu schwer löslich sind oder die auch Harzsäuren enthalten, so gelingt die Bestimmung unter geringer Abänderung der Aufarbeitung in alkoholisch-benzolischer Lösung.

Auf gleicher Grundlage wurde auch eine Methode zur Bestimmung der VZ ausgearbeitet. Auch deren Ermittlung ist bei gefärbten Flüssigkeiten oft sehr erschwert, obwohl hier im Vergleich zur SZ-Bestimmung der Vorteil besteht, daß ein Überschuß von Alkali zur Anwendung kommt, und daß in der Kälte durch wässrige Säure zurücktitriert werden kann, wodurch ohnedies ein Teil der durch ihre Farbe störenden Beimengungen ausfällt.

I. Bestimmung der Säurezahl

a) für Materialien, die in Alkohol leicht löslich und harzfrei sind.

¹⁾ R. Pschorr u. J. K. Pfaff, Ber. 53, 2147 (1920).

²⁾ Chem. Ztg. 1917, 131.

³⁾ Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette.

⁴⁾ Salvaterra, Chem. Ztg. 1920, 129.

⁵⁾ Privatmitteilung.

1—1,5 g Substanz werden in einem Meßkolben von 200 ccm Inhalt mit 30 ccm neutralem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Nach Zugabe von etwa 1 g Na-Acetat kocht man 5 Minuten gelinde und versetzt die Lösung mit überschüssiger neutraler alkoholischer Chlorcalciumlösung. Nach weiterem kurzen Kochen kühlt man ab. Es fallen dabei das Ca-Salz der Fettsäure und andere in der Kälte unlösliche Bestandteile aus. Man verdünnt mit neutralem destilliertem Wasser bis zur Marke des Kolbens, filtriert durch ein trockenes Filter und entnimmt vom Filtrat durch Pipette oder Maßkolben 50—100 ccm. Die so erhaltene genau abgemessene Menge klarer wässriger Lösung wird unter Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ -n. oder $\frac{1}{50}$ -n. wässriger Lauge titriert.

Setzt man die eingewogene Substanzmenge = a
das Verhältnis vom Volumen des Maßkolbens
zum Volumen des abfiltrierten aliquoten
Teiles = b
und die zum Titrieren des aliquoten Teiles
verbrauchte Anzahl ccm $\frac{1}{50}$ n. NaOH . . . = c

so berechnet sich die SZ nach der einfachen Formel:

$$SZ = \frac{c \cdot 50 \cdot b \cdot 56,2}{a}$$

Der Fehler, der dadurch entsteht, daß das Volumen der abfiltrierten Fällung durch ein gleiches Volumen der zu titrierenden Lösung ersetzt wird, liegt bei der Geringfügigkeit des Volumens zu dem der Lösung innerhalb der Fehlergrenze.

In Tabelle I sind die durch direkte Titration ermittelten SZ einiger bekannter farbloser Säuren den Ergebnissen der indirekten Bestimmung gegenübergestellt.

b) Bestimmung der SZ für Materialien, die in Alkohol schwer löslich sind oder Harz enthalten:

Bei diesen verfährt man wie unter a), nur setzt man zur Erzielung vollkommener Lösung Benzol zu. Im allgemeinen genügt es, mit einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 20 ccm Benzol zu arbeiten. Nach dem Umsetzen mit Na-acetat und Calciumchlorid und Abkühlen wird an Stelle von Wasser neutraler Alkohol zum Auffüllen benützt und abfiltriert. Erst dann wird ein nach 1a entnommener aliquoter Teil des Filtrats mit etwa der zweifachen Menge neutralen H_2O versetzt. Es scheidet sich eine je nach der Natur der angewandten Substanz mehr oder weniger stark gefärbte Benzolschicht über der wässrigen Lösung ab. Würde jetzt ohne weiteres titriert, so würde der in der Benzolschicht gelöste Anteil an Essigsäure und freier Harzsäure außer Betracht bleiben, sofern man nicht einen Überschuß an Alkali zugibt und während der Titration durchschüttelt. Dies empfiehlt sich, ganz abgesehen von der Unhandlichkeit, nicht, da zu befürchten ist, daß ein Teil etwa vorhandener im Benzol gelöster Ester verseift würde. Zur Vermeidung dieses Übelstandes dampft man die Benzolschicht durch gelindes Sieden vorsichtig fort, wobei die im Benzol gelöst gewesene Substanz zurückbleibt. Sie bildet meist ölige Tropfen oder scheidet sich an den Gefäßwänden ab ohne die Titration der wässrigen Lösung wesentlich zu stören. Es wird heiß mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{50}$ -n. Lauge titriert. Dabei wird auch die in diesem Niederschlag befindliche fein verteilte freie Harzsäure vom Alkali gelöst und daher mitbestimmt. Zur Vorsicht leiteten wir die beim Abdampfen des Benzols fortgehenden Alkohol- und Benzoldämpfe in kaltes mit Spuren von Alkali und Phenolphthalein versetztes Wasser, konnten aber niemals eine Entfärbung beobachten.

Tabelle I.

Substanz	Einwage	Gelöst in Alkohol ccm	Aufgefüllt auf ccm	Davon titriert ccm	Verbrauch an $\frac{1}{50}$ Lauge ccm	SZ gefunden	SZ direkt titriert
Stearinsäure	0,6547	12	100	50	59,82	205,4	} 206,1
„	0,7552	25	200	50	34,48	205,2	
„	0,4462	20	150	50	27,36	206,6	
Benzoesäure	0,3796	20	150	50	51,90	461,0	

Tabelle II.

Substanz	Einwage	Gelöst in Alkohol ccm	Benzol ccm	Aufgefüllt auf ccm	Davon titriert ccm	Verbrauch an $\frac{1}{50}$ Lauge ccm	SZ gefunden	SZ titriert oder berechnet
Bienenwachs	1,4677	10	20	100	50	13,20	20,2	} 20,1
„	1,1543	10	20	150	50	6,90	20,2	
„	1,7935	10	20	150	50	10,53	19,8	
Stearinsäure	1,1280							
+ Bienenwachs . . .	+ 0,2996	10	20	200	50	53,55	168,6	169,9
Stearinsäure	0,8670							
+ Bienenwachs . . .	+ 0,5009	20	10	150	50	56,12	138,3	138,0
Montanwachs	1,6204	10	20	150	50	10,86	22,6	} 19,0
„	1,0145	10	20	100	50	10,30	22,8	
„	3,4410	10	20	100	50	35,37	23,1	
Braunkohlenteerpech	2,0377	10	20	150	50	3,26	5,4	—
Kaffeewachs	1,9573	10	20	100	50	25,00	28,7	—
Teeröl	2,2726	10	20	150	50	1,95	2,9	—
Olivenöl	1,0475	20	10	100	50	12,63	27,1	27,7

Tabelle III.

Substanz	Einwage	Verseift mit $\frac{1}{10}$ KOH ccm	Dauer der Verseifung	$\frac{1}{10}$ alkohol. Essigsäure ccm	Aufgefüllt auf ccm	Davon titriert ccm	Mit $\frac{1}{50}$ Lauge ccm	VZ gefunden	VZ direkt titriert
Montansäure-äthylester . . .	1,0851	60,6	4 Stdn.	60,64	200	50	29,49	122,0	123,0

Tabelle IV.

Substanz	Einwage	Verseift mit		Dauer der Verseifung	$\frac{1}{10}$ alkohol. Essigsäure ccm	Aufgefüllt auf ccm	Davon titriert ccm	Mit $\frac{1}{50}$ Lauge ccm	VZ gefunden	VZ direkt titriert
		$\frac{1}{10}$ alkohol. KOH ccm	Benzol ccm							
Bienenwachs	0,8123	38,28	20	3 Stdn.	42,88	200	100	45,58	94,3	} 94,2
„	1,2293	58,0	20	3 „	59,60	200	50	27,94	95,0	
Montanwachs	3,5945	106,0	30	3 „	108,0	250	50	50,87	76,4	} 76,8
„	1,6947	58,58	25	2 $\frac{1}{2}$ „	59,0	150	50	38,60	75,4	
„	1,4829	50,5	25	4 „	60,64	150	50	50,09	75,5	

II. a) Bestimmung der VZ für Materialien, die in Alkohol leicht löslich sind und kein Harz enthalten. Diese Methode entspricht der SZ-Bestimmung unter Ia.

1—1,5 g Substanz werden im 200 ccm Maßkolben mit mindestens 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Kalilauge versetzt und 3—4 Stunden am Rückflußkühler verseift. Dann fügt man etwas mehr als der angewandten Menge Alkali entspricht an $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Essigsäure hinzu. Durch nachfolgenden Zusatz von alkoholischer Calciumchloridlösung wird das fettsaure Natron in das Kalksalz übergeführt. Nach kurzem gelinden Kochen kühlt man ab und füllt mit neutral. H_2O bis zur Marke des Maßkolbens auf. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie bei der SZ-Bestimmung unter I. a):

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$VZ = \frac{(p - q + r/5 \cdot b) \cdot 5,62}{a}$$

Es bedeutet:

- a = Einwage.
- b = das Verhältnis des Maßkolbenvolumens zum Volumen des abfiltrierten aliquoten Teiles.
- p = die zur Verseifung angesetzte Menge $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. KOH in ccm.
- q = hinzugefügte Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. Essigsäure.
- r = zum Zurücktitrieren verbrauchte Anzahl ccm $\frac{1}{50}$ -n. wässriger Lauge.

b) Bestimmung der VZ für Materialien, die in Alkohol schwer löslich sind oder Harz enthalten.

Hierfür sind die gleichen Abänderungen erforderlich wie bei der SZ-Bestimmung dieser Stoffe. Es empfiehlt sich, mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ alkohol. KOH unter Zusatz von Benzol bis zur klaren Lösung 3—4 Stunden zu verseifen. Nach Zugabe von Essigsäure und $CaCl_2$ -Lösung wie unter

II. a) wird abgekühlt und mit Alkohol aufgefüllt. Der vom Niederschlag abfiltrierte aliquote Teil wird wie unter I. b) II. b) im Erlenmeyer mit reichlicher Menge H_2O versetzt und heiß nach vorsichtigem Abdampfen des Benzols mit $\frac{1}{50}$ Lauge titriert.

Die Menge der zum Verseifen nötigen $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. KOH, sowie die Dauer der Verseifung hängen von der Natur der zu behandelnden Substanz ab. Im allgemeinen dürfte jedoch nach unseren Erfahrungen für eine Einwage von 1—1,5 g 50 ccm KOH und eine Verseifungsdauer von 3—4 Stunden genügen.

Die Bestimmungsmethode von Salvaterra⁵⁾ für die VZ von Montanwachs, bei der ähnlich die Fettsäure in ihr unlösliches Barytsalz umgewandelt wird, vollzieht sich im Unterschied zur unsrigen in alkalischer Lösung. Salvaterra schreibt dabei selbst die Titration einer Blindprobe vor, auch arbeitet er bei allen Versuchen mit den genau gleichen Mengenverhältnissen. Unter dieser Einschränkung der Versuchsbedingungen sind die ermittelten Zahlen als Vergleichszahlen völlig einwandfrei. Wie die Blindproben schon in der Arbeit von Salvaterra zeigen, findet auch ohne Gegenwart von Säuren eine Festlegung von Alkali statt (Bildung basischen Chlorbaryums?). Der Säureverbrauch der Blindprobe hängt, wie wir feststellen konnten, sehr erheblich von der Menge freien Alkalis ab. Daraus ergibt sich für alle solche Fälle, bei welchen die zu untersuchende Substanz infolge eines starken Säuregehalts wesentliche Mengen Alkali verbraucht, daß das Ergebnis der Blindprobe nicht mehr zum Vergleich herangezogen werden darf, und daß sich alsdann nach der Methode von Salvaterra der wahre Wert der VZ nicht ermitteln läßt, es sei denn, daß man mit einem übermäßigen Alkaliüberschuß arbeitet.

⁵⁾ Chemiker-Zeitung 1920.

ÜBER DESTILLATIONSMETHODEN UND TRENN-ERFOLGE.

VON DR. FR. FRANK, BERLIN.

Das Destillieren ist eine Kunstfertigkeit, die schon seit den ersten Anfängen der Alchimie eine der Haupt-handhaben des sogenannten chemischen Arbeitens gebildet hat. Es ist interessant, in dieser Beziehung einen

Rückblick auf die Arbeitsmethoden zu werfen, wie sie z. B. in den Aufzeichnungen von Pedomontani 1571 über die Destillatorkünste niedergelegt sind. Hier hat man mehr den Eindruck der Beschreibung eines Kunsthand-