

VII) Fette, die Licansäure, Eläostearinsäure, Linolensäure, Linolensäure, Ölsäure und gesättigte Säuren enthalten.

Zu bestimmen sind:

HJZ, RhZ, DZ, G, Uv.

Nach Umformung erhält man:

$$Li + E + Le + L + \ddot{O} + G + Uv + Gl = 100$$

$$Li + E = 1.122 \times DZ$$

$$Li + E = \frac{100}{89.1} DZ^5)$$

$$Le = \begin{cases} -(100 - Li - E - Uv - Gl - G) \\ + 1.104(RhZ - DZ) \end{cases}$$

$$2Le + L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (RhZ - DZ)$$

$$L = \begin{cases} (100 - Li - E - Uv - Gl - G) \\ - 1.104(2RhZ + DZ - HJZ) \end{cases}$$

$$3Le + 2L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (HJZ - 3DZ)$$

$$\ddot{O} = \begin{cases} (100 - Li - E - Uv - Gl - G) \\ - 1.104(HJZ - RhZ - 2DZ) \end{cases}$$

Die angegebenen Gleichungen gelten nur für die Auswertung der Kennzahlen von Fetten. Sie können aber auch für die Bestimmung der Zusammensetzung von Fettsäuregemischen benutzt werden, wenn die entsprechenden Kennzahlen dieser Gemische eingesetzt werden. Außerdem fallen natürlich in den jeweiligen Gleichungen die Glieder Uv (Unverseifbares) und Gl (Glyceridrest) fort. Weiterhin ist zu beachten, daß die Gleichungen nur auf Fette, welche ausschließlich ungesättigte Fettsäuren der C₁₈-Reihe enthalten, angewandt werden dürfen. Ebenso bringt die Gegenwart größerer Mengen niedriger gesättigter Fettsäuren Ungenauigkeiten mit sich, da diese ja bei der Bestimmung nach Bertram nicht erfaßt werden. Unter Beachtung dieser Einschränkungen kann für den Glycerinrest der Betrag 4.5% eingesetzt werden.

Wie aus den angeführten Gleichungen ersichtlich, können in einigen Fällen verschiedene Kennzahlen der Errechnung zugrunde gelegt werden, so z. B. die Hydrierjodzahl oder die Jodzahl (II und III) bzw. die Teiljodzahl oder die Hydrierjodzahl (V). Hier kommt es darauf an, welche Kennzahl am einfachsten oder genauesten ermittelt werden kann. Bei Fetten, die Licansäure enthalten, scheidet die Jodzahl aus, da in Anbetracht der Enolisierung der Ketogruppe keine der bisher bekannten Methoden zu brauchbaren Werten führt.

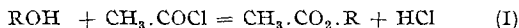
429. Hans Paul Kaufmann und Siegfried Funke: Die Bestimmung der Hydroxylzahl mit Acetylchlorid und Pyridin. (Studien auf dem Fettgebiet, 47. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 15. November 1937.)

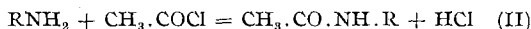
Vor kurzem haben wir eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Wasser in Fetten und anderen Stoffen mitgeteilt, die auf der Anwendung einer abgemessenen Menge von Acetylchlorid-Lösung in Toluol bei

⁵⁾ Hier ist der Mittelwert aus den Dienzahlen der Licansäure und Eläostearinsäure (89.1) eingesetzt.

Gegenwart von Pyridin beruht¹⁾. Der Verbrauch wird an Hand eines Blindversuches ermittelt, der nach den Gleichungen

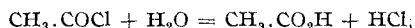


oder



abläuft. Das Verfahren hat uns inzwischen gute Dienste geleistet.

In dieser Veröffentlichung deuteten wir bereits an, daß man die neue Arbeitsweise bei geeigneter Abänderung auch zur Bestimmung von hydroxylhaltigen Stoffen benützen kann (Hydroxylzahl). Wenn man nämlich den Versuch nicht nach Gleichung I ausführt, sondern das überschüssige Acetylchlorid der Titerflüssigkeit mit Wasser zerlegt:



so führt die Säuremessung zur Hydroxylzahl. Es sei bemerkt, daß die neuzeitliche Fettanalyse die „Acetylzahl“ verlassen hat.

Die Hydroxylzahl von Fetten und Fettsäuren ist in letzter Zeit viel bearbeitet worden. Die bisher bekannten Methoden beruhen durchweg auf einer Acylierung mit Essigsäure-anhydrid. Sie unterscheiden sich nur durch die Art der Ermittlung des Verbrauchs desselben. Bei den älteren Methoden erfolgte die Isolierung des Acetylproduktes (Destillationsmethode, Filtrationsmethode, Methode der doppelten Verseifung), bei den neueren acyliert man bei Gegenwart von Pyridin und titriert das nicht verbrauchte Essigsäure-anhydrid nach Zerlegung mit Wasser als Essigsäure zurück. Näheres ist aus den Berichten über die Gemeinschaftsarbeiten der DGF²⁾ zu ersehen²⁾.

Die Verwendung des energischer wirkenden Acetylchlorids konnte den Vorteil einer schnelleren Durchführung besitzen, wenn auch die bei der Pyridin-Methode beobachteten Schattenseiten, insbesondere Bildung von Anhydriden bei stark sauren Fetten, in verstärktem Maße zu erwarten waren. Doch erschien es nicht ausgeschlossen, diesem Übelstand abzuhelpfen. Da sich in der neuzeitlichen Fettanalyse die Wasserbestimmung nach unserem Verfahren einbürgern dürfte, erscheint es vorteilhaft, die gleiche Meßflüssigkeit für zweierlei Zwecke zu benützen.

Acetylchlorid ist bereits zur Bestimmung anderer hydroxylhaltiger Stoffe vorgeschlagen worden. D. M. Smith und W. M. D. Bryant³⁾ beschreiben 1935 eine Methode, die auf den Gedankengängen der „Pyridin-Methode“ aufbaut, wobei Acetylchlorid verwendet wird: Eine Acetylchlorid-Lösung in Toluol wird mit 2 ccm Pyridin versetzt. Beim Schütteln bildet sich eine dünne Paste des Pyridin-Acetylchlorids. Hierzu gibt man das zu untersuchende Material, stellt die mit einem Glasstopfen verschlossene Flasche in ein Wasserbad von genau 60° und erwärmt unter gelegentlichem Schütteln 20 Min. Dann wird in Eiswasser abgekühlt, Wasser hinzugefügt und die Säure zurücktitriert.

Bei Anwendung dieser Methode auf dem Fettgebiet erhielten wir unbefriedigende Ergebnisse. Auch die Blindversuche zeigten mitunter Schwankungen, eine Folge der Flüchtigkeit des Acetylchlorids.

Wir benützten die bei der Wasserbestimmung von uns angegebene Acetylchlorid-Lösung in Toluol, vorrätig gehalten in der Derona-Bürette. Das zu untersuchende Fett wurde zunächst in Pyridin gelöst, worauf man unter Verwendung des früher beschriebenen Kunstgriffes — lang aus-

¹⁾ Fette u. Seifen **44**, 386 [1937].

²⁾ ebenda **44**, 150 [1937].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 61 [1935].

gezogene Spitze an der Burette, eintauchen dieser Spitze in die zu bestimmende Lösung — einen Überschuß der Lösung zugab. Dieser Überschuß soll so bemessen sein, daß er mindestens 100-proz. ist. Flaschen mit Schlißstopfen erwiesen sich als ungeeignet, da infolge des im Innern herrschenden Überdruckes kleinste Mengen Acetylchlorid entweichen können. Gute Ergebnisse lieferten Ampullenversuche (analog der Dienzahl-Bestimmung), doch ist diese Arbeitsweise für Serienversuche zu umständlich. Ausreichende Genauigkeit wird erzielt, wenn man das Reaktionsgefäß mit Gummistopfen verschließt. Nun erwärmt man 5 Min. unter Schütteln in einem Wasserbade von 65—70°, wonach die Acetylierung, bei genügendem Überschuß des Acetylchlorids, vollendet ist. Zu hohe Temperaturen müssen vermieden werden.

Bei der nunmehr erfolgenden Zersetzung des Acetylchlorids mit Wasser muß auf die bei sauren Ölen bestehende Möglichkeit des Vorliegens von Säureanhydriden Rücksicht genommen werden. Man gibt daher reichlich Wasser hinzu (10 ccm) und erhitzt erneut 5 Min. am Rückflußkühler oder Steigrohr auf siedendem Wasserbade oder besser auf dem Drahtnetz. Der Blindversuch muß unter den gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

Die Menge der aus freien Säuren gebildeten gemischten Anhydride ist nach dem beschriebenen Verfahren ziemlich groß. So konnte an Versuchen mit freier Stearinsäure festgestellt werden, daß manchmal mehr als 50% der eingewogenen Säure in das entsprechende Anhydrid umgewandelt worden waren. Zur Zersetzung dieser Anhydride genügt es keineswegs, nach dem Wasserzusatz kräftig durchzuschütteln, sondern es ist erforderlich, die Mischung auf eine höhere Temperatur zu erhitzen, als zur Acetylierung nötig war. So waren z. B. nach 5—10 Min. langem Erhitzen auf 65—70° nach dem Zusatz des Wassers immer noch 5—15% der eingewogenen Säure als Anhydrid vorhanden. Erst durch Erhitzen bis zum Sieden werden die Anhydride so weit zerstört, daß der Fehler, der durch Anhydrid-Bildung entsteht, weniger als eine Einheit beträgt. Man kann folglich bei solchen Säuren, bei denen Estolide nicht ursprünglich vorliegen, sondern erst durch Erhitzen während der Acetylierung gebildet werden, mit Acetylchlorid bessere Ergebnisse erzielen als mit Essigsäure-anhydrid, weil die Temperatur, bei welcher acetyliert wird, bei Verwendung von Acetylchlorid entsprechend niedriger liegt. Aus diesem Grunde ist es auch erklärlich, daß wir selbst bei reinen Oxysäuren brauchbare Ergebnisse erhalten konnten.

Es wurde zunächst versucht, die Hydroxylzahl von Rizinusöl zu bestimmen, dem etwa 50% Stearinsäure zugesetzt worden waren. Die Ergebnisse stimmen mit den ohne Zusatz von Stearinsäure erhaltenen gut überein, wie die folgende Tabelle zeigt:

Einwaage		Blindvers.	Verbrauch	davon für	Differenz	OH-Z
Öl	Säure					
1.0972	—	24.32	17.95	—	6.37	164.5
1.3578	—	24.32	16.41	—	7.91	164.4
0.9124	—	24.32	18.98	—	5.34	165.4
1.0607	0.5478	23.48	21.08	3.86	6.26	166.6
0.9236	0.4268	23.48	21.07	3.01	5.42	165.7
0.9825	0.5312	23.48	21.47	3.74	5.75	165.3

Säurezahl des Öles: 1.10.

Auch bei den freien Oxysäuren sind die Ergebnisse zufriedenstellend:

Trioxystearinsäure (Theorie 507).

Einwaage	Blindvers.	Hauptvers.	Differenz	OH-Zahl
0.2573	23.48	20.37	3.11	508
0.3492	23.48	19.14	4.34	517.5
0.2867	23.48	19.99	3.49	510.4

Tetraoxystearinsäure (Theorie 645.1).

Einwaage	Blindvers.	Hauptvers.	Differenz	OH-Zahl
0.2038	24.32	20.80	3.52	645.7
0.3053	24.32	19.02	5.30	648.3
0.3540	24.32	18.24	6.08	643.0

Bei der beschriebenen Methode läßt sich also der durch die Bildung von Säureanhydriden (bei sauren Fetten) bedingte Fehler ausschalten. Manche Fettprodukte, z. B. technischer Synthesen, enthalten aber schwer verseifbare innere Anhydride vom Charakter der Estolide. Diese werden, je nach dem Grad ihrer Spaltbarkeit, bei der alkalimetrischen Bestimmung der Säurezahl ganz oder teilweise erfaßt. Daß sie bei der Hydroxylzahl-Bestimmung, durch das Erhitzen mit Wasser, gespalten werden, ist nicht wahrscheinlich. Bringt man nun bei der Ausrechnung der OH-Zahl die alkalimetrisch festgestellte Säurezahl in Anrechnung, so können Fehler entstehen. Hier bleibt nichts anderes übrig, als die Estolide zu bestimmen. Auf schonendere Weise wird die Säurezahl auf jodometrischem Weg gemessen⁴⁾. Der so gewonnene Wert kann bei der Ermittlung der Hydroxylzahl zugrunde gelegt werden, während der Vergleich der alkalimetrischen und jodometrischen Säurebestimmung einen Rückschluß auf die Estolide gestattet.

Bei Substanzen, die keine oder nur eine sehr niedrige Säurezahl haben, ist ein Erhitzen nach dem Zusatz von Wasser selbstverständlich nicht erforderlich. Nachstehend seien einige Versuche mit Alkoholen und Estern aufgeführt, bei denen das zweite Erhitzen zur Spaltung der Anhydride unterblieben ist:

Dodecylalkohol, SZ 10.1, OH-Z ber. 301.7.

Einwaage	Blindvers.	Hauptvers.	Differenz	OH-Zahl
0.3151	24.32	21.08	3.24	298.5
0.3165	24.32	21.05	3.27	299.8
0.3797	24.32	20.48	3.84	293.6

Stenol (technisch, Palmitylalkohol enthaltend).

1.2635	24.32	14.63	9.69	215.2
1.1532	24.32	15.44	8.88	216.0
1.1210	24.32	15.70	8.62	215.6
1.3233	24.32	14.21	10.11	214.4

Glycerin.

				% Glycerin
0.1553	48.64	39.87	8.77	86.76
0.1198	48.64	41.88	6.76	86.70
0.1465	48.64	40.33	8.31	86.78

Bei der Bestimmung von Glycerin war ein mindestens 200-proz. Überschuß von Acetylchlorid erforderlich. Wurde weniger Acetylchlorid zugesetzt, so fielen die Ergebnisse infolge des Wassergehaltes zu niedrig aus. Es ist nämlich zu berücksichtigen, daß ein Teil des Acetylchlorids bereits durch das im Glycerin enthaltene Wasser zersetzt wird.

⁴⁾ H. P. Kaufmann u. F. Grandel, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28, 225 [1931]; „Studien auf dem Fettgebiet“, Verlag Chemie, 1935, S. 203.

Ricinolsäure-äthylester (technisch), SZ 10.4.

				OH-Zahl
1.1390	24.32	17.76	6.56	158.9
1.3430	24.32	17.33	6.99	156.2
1.2747	24.32	17.63	6.69	157.6
1.3230	24.32	17.37	6.95	157.7

Dioxystearinsäure-äthylester, Säurezahl 2.6, OH-Z ber. 325.6.

0.5749	24.32	17.75	6.57	323.0
0.2993	24.32	20.89	3.34	323.2
0.4075	24.32	19.70	4.62	320.9

Bei den beiden folgenden Ölen handelt es sich um Proben, die bei Gemeinschaftsarbeiten der DGF als Vergleichsmaterial benützt wurden, so daß hier die Möglichkeit bestand, die erhaltenen Ergebnisse mit den nach anderen Methoden erhaltenen zu vergleichen. Wir fanden nach unserer Acetylchlorid-Methode für:

Rizinusöl, SZ 3.9.

1.0636	24.32	17.23	6.09	164.6
1.2076	24.32	17.38	6.94	165.1
1.1449	24.32	17.76	6.56	164.7

Traubenkernöl, SZ 9.1.

5.726	24.32	23.71	0.61	12.1
4.536	24.32	23.76	0.56	12.6
5.049	24.32	23.95	0.37	11.2

Für das Ricinusöl wurden von anderen Untersuchern folgende Werte gefunden: Boehme Fettchemie: Methode der doppelten Verseifung: 168 und 165; Filtrationsmethode: 161 und 154; Pyridinmethode: 165 und 166.

Kraemer und Flammer: Pyridinmethode: 166.7 und 164.7.

Für das Traubenkernöl liegen mit der Pyridin-Methode folgende Ergebnisse vor: 12; 12; 14; 12; 12; 13; 13.8; 13.8; 14.4; 14.8; 17.9; 11.9; 11.5; 14.3.

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Es wurden noch zahlreiche andere Versuche durchgeführt, z. B. Erhitzen am Rückflußkühler bei Gegenwart niedrigsiedender Lösungsmittel, wie Chloroform, Dichloräthylen usw. Schon die Siedetemperatur des Benzols (80°) erwies sich als zu hoch, da Dunkelfärbungen auftraten, mit denen Zersetzungen verbunden waren. Aber auch bei Benutzung der um 60° siedenden Lösungsmittel konnten keine konstanten Werte erhalten werden, da sich immer etwas Acetylchlorid verflüchtigte, ohne im Kühlerrohr kondensiert zu werden. Wegen der Flüchtigkeit des Acetylchlorids selbst bei Gegenwart von Pyridin mußte auch auf die Anwendung von Glasstöpselflaschen verzichtet werden, da diese meist nicht dicht genug schließen, um bei einem im Innern des Gefäßes herrschenden Überdruck den Austritt von Luft und damit auch von Spuren von Acetylchlorid zu verhindern.

Nachstehend sei noch die genaue Vorschrift zur Bestimmung der Hydroxylzahlen mit Acetylchlorid wiedergegeben:

Die zu untersuchende Substanz wird in einen 100-ccm-Rundkolben eingewogen. Die Einwaage ist so zu wählen, daß ein mindestens 100-proz. Überschuß von Acetylchlorid vorhanden ist. Die Probe wird in 5 ccm trockenem Pyridin gelöst und mittels der „Derona-Bürette“ mit 5 ccm 1 bis 1.5-molarer Acetylchlorid-Lösung versetzt, wobei die Spitze der Bürette gerade in die Lösung eintaucht. Man hat darauf zu achten, daß von dem Addukt aus Pyridin und Acetylchlorid nichts an der Bürette hängen bleibt. Darauf

wird der Kolben mit einem gut schließenden Gummistopfen verschlossen und 5 Min. im Wasserbade unter ständigem Schütteln auf 65—70° erhitzt. Man kühlt dann unter der Wasserleitung ab, gibt 10 ccm Wasser hinzu, schüttelt kräftig durch und erhitzt noch 5 Min. auf dem Drahtnetz mit aufgesetztem Steigrohr zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das Steigrohr mit Wasser gut durchspült und die Mischung nach Zusatz von Phenolphthalein mit $n/2$ -alkohol. KOH titriert. Die Säurezahl des Öles ist gesondert zu bestimmen. Ein Blindversuch ohne Öl ist in der gleichen Weise durchzuführen. Die Berechnung geschieht wie bei der Pyridin-Methode:

$$\text{OH-Zahl} = \frac{(\text{Blindversuch} - \text{Hauptversuch}) \cdot 28.055}{\text{Einwaage}} + \text{Säurezahl.}$$

Die neue Methode hat den Vorzug schneller Durchführbarkeit. Sie dauert bei säurefreiem Untersuchungsmaterial 10 Min., bei Gegenwart größerer Säuremengen 15—20 Min. Die Ergebnisse sind besser als bei der Filtrations- und Destillationsmethode und der doppelten Verseifung. Hydroxylzahlen von Oxysäuren lassen sich bestimmen, wenn die zu untersuchenden Stoffe frei von Estoliden sind.

430. Hans Paul Kaufmann und Luz Hartweg: Meso-*) und mikro-analytische Methoden auf dem Fettgebiet I: Jodzahl und Dienzahl (Studien auf dem Fettgebiet, 48. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 15. November 1937.)

Analysen unter Verwendung kleinster Substanzmengen sind auf dem Fettgebiet bisher verhältnismäßig wenig angewandt worden, insbesondere deshalb, weil das Untersuchungsmaterial in der Regel in größerer Menge zur Verfügung stand. So benutzt man z. B. zur Bestimmung der Jodzahl 0.1—1 g, der Verseifungs- und Säurezahl 1.0—3.0 g, des Unverseifbaren 5 g¹⁾. Die in einer der vorstehenden Mitteilungen²⁾ bei der Ermittlung der Hydrierjodzahl vorgeschriebene Einwaage von 0.02—0.04 g bedeutet schon eine beträchtliche Herabsetzung der bisher üblichen Substanzmengen. Die Fälle mehren sich aber, in denen man für die Analyse von Fetten Centigramme nicht mehr hat, und zwar nicht nur auf dem Gebiet der physiologischen Fettanalyse und der Ölpflanzen-Züchtung, sondern auch in der Praxis des Industriechemikers. Als Beispiel sei die Bestimmung kleinster Fettmengen genannt, die bei Textilwaren (Netzmittel, Avivagen usw.) faßbar sind.

Als sich der eine von uns zu einer systematischen Bearbeitung mikrochemischer Fettbestimmungsmethoden entschloß, war aber nicht die Rücksicht auf die Menge des Untersuchungsmaterials maßgebend. Vielmehr wurde ein anderer Vorteil dieser Methode ins Auge gefaßt, nämlich die Abkürzung der Versuchsdauer. Fettanalysen sind z. Tl. sehr zeitraubend, weniger

*) An Stelle von „halbmikro“ wird, einem Vorschlag von H. Wieland (L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, Verlag de Gruyter, Berlin u. Leipzig, 1937, Vorwort) entsprechend, die Bezeichnung „mésó“ verwandt.

¹⁾ Einheitsmethoden der D. G. F., Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1930.

²⁾ Dieses Heft, S. 2537.