

Studien über die Oxydation von n-Alkanen bei niederen Temperaturen
(100°–130° C) mit Luft zu vorwiegend Fettsäuren. III

Die Analysenmethodik am Paraffinoxydat¹⁾

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER, G. HEINZE, W. HERRMANN, R. KAISER,
O. MITTELSTAEDT, H. MOLL und H. SCHLIEF

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die für die Kennzeichnung und gegebenenfalls notwendige Zerlegung eines Paraffinoxydates angewandten Methoden werden beschrieben, insbesondere die notwendige Abwandlung der in der Fettanalytik üblichen Kennzahl-Bestimmungen, da eine weitgehend gesicherte Bestimmung funktioneller Gruppen angestrebt werden mußte. Für ihre Bewertung und Einschätzung des ihnen noch anhaftenden Ungenauigkeitsgrades wurde eine besondere Methode entwickelt. Die dann sich ableitenden arithmetischen Beziehungen zwischen diesen Kennzahlen werden erläutert.

Es ist bekannt, daß bei der technischen Oxydation von Paraffinen mit einem etwa 30proz. Umsatz des Einsatzes normale Fettsäuren so bevorzugt gebildet werden, daß diese mit gutem Erfolg technisch abgetrennt werden können. Darüber hinaus konnte aber, teils durch Isolierung von Individuen, teils durch den Nachweis der zugehörigen funktionellen Gruppen das Vorhandensein von Aldehyden, Alkoholen, Ketonen, Äthern, Hydroperoxyden, Peroxyden, ferner substituierten Karbonsäuren, Laktonen, Estoliden und höheren Kondensations- und Polymerisationsprodukten erwiesen werden. Neben unverändertem Paraffin liegt also im Oxydat ein sehr komplexes Gemisch saurer und neutraler Oxydationsprodukte vor, das einer Analyse nur schwer zugänglich ist.

1. Kennzahlen

Ähnliche Erschwerungen bestehen bei der Analyse natürlicher tierischer und pflanzlicher Fette. Zur technischen Charakterisierung derselben sind daher seit langer Zeit Kennzahlen eingeführt worden, für deren Bestimmung zahlreiche bewährte Vorschriften bestehen, die teil-

¹⁾ Aus der Inaugural-Dissertation R. KAISER, Leipzig 1954.

weise Gegenstand international anerkannter Normen sind²⁾). In besonders schwierigen Zweifelsfällen wird die Ermittlung von Kennzahlen bei der Fettanalyse durch Abtrennung und Isolierung der Fettsäuren nach Art und Menge ergänzt, so daß eine Werteinschätzung der Kennzahlen dadurch unterstützt wird.

Von den verschiedenen Bearbeitern der Paraffinoxydation wurde diese Methodik bisher sinngemäß auf ihre Oxydate übertragen. Wir werden zeigen, daß dies bezüglich der ermittelten Kennzahlen um so bedenklicher erscheint, als die zusätzlich erfolgte Abtrennung der Fettsäuren — meist als Methylester — und deren Zerlegung stets unter den Bedingungen der Fettanalyse erfolgte. Dabei waren kaum kontrollierbare Verluste der niederen Fettsäuren C₁ bis C₄ und darüber nicht vermeidbar, auf deren Erfassung bei den natürlichen Fetten nicht geachtet zu werden braucht, da solche Komponenten praktisch kaum am Aufbau der Fette beteiligt sind. Dementsprechend kann bei Paraffinoxydaten ein solches Vorgehen die Bewertung der Kennzahlen nur bedingt unterstützen.

Vor allem zeigt sich dies an einer teilweise sehr großen, insbesondere aber bei den verschiedenen Kennzahlen sehr verschiedenen Schwankungsbreite der Fehler. Wir ließen bei strengster Beachtung der konventionellen Methoden von 10 mit der Methodik vertrauten, sicheren Beobachtern je 20 Werte der Kennzahlen mit gleichen Analysenchemikalien am gleichen technischen Oxydat machen und fanden sowohl beim einzelnen Beobachter als auch in der Gesamtheit der ermittelten Werte folgende durchschnittlichen Abweichungen:

SZ	=	50 um	±	10,3%
VZ	=	100 um	±	7,7%
OHZ	=	30 um	±	69,3%
COZ	=	30 um	±	16,4%
JZ	=	2 um	±	3,7%

Es zeigt sich also, daß man mit solchen Werten nur sehr bedingt Aussagen über das Vorhandensein funktioneller Gruppen machen kann, insbesondere aber sicher diese nicht in rechnerische Beziehungen zueinander bringen kann.

1.1 Verbesserung der Bestimmungsmethoden

Es lag nahe, eine Kontrolle der Zuverlässigkeit der Bestimmungsmethoden an Testgemischen zu überprüfen. Da jedoch die Herstellung eines auch nur einigermaßen analogen Gemisches sich als praktisch undurchführbar ergab, mußten andere Wege gesucht werden.

²⁾ Fette und Seifen **55**, 547 (1953).

Die umfassenden Beobachtungen bei der großen Zahl von Einzelmessungen, die zur Klärung der Verhältnisse durchgeführt wurden, ermöglichten auch bald eine Einschätzung der besonderen Verhältnisse, die zu dem ungewöhnlichen Verhalten der Paraffinoxydate führen. Es sind dies

- a) seine unzureichende Löslichkeit,
- b) seine beträchtliche Temperaturempfindlichkeit,
- c) seine Neigung zur Enthomogenisierung,
- d) seine sehr komplexe Zusammensetzung.

Zu dieser Feststellung kamen wir vor allem deswegen, weil bei einfacheren Testgemischen Kennzahlen besonders abweichenden Verhaltens, wie z. B. die OH-Zahl, mit maximal 2% Fehler leicht reproduziert werden konnten.

Insbesondere zeigte sich, daß bei den Paraffinoxydaten für die Bestimmung der Kennzahlen Variationen von Temperatur, Zeit, Konzentration und Art der Chemikalien großen Einfluß auf die Schwankungsbreite der Fehler haben. Wir haben daher eine systematische Untersuchung der Fehlerabhängigkeit von der Änderung dieser Parameter durchgeführt und fanden bald, daß man leicht 3 Güteklassen finden kann, nämlich

a) gut reproduzierbar und geringe Abhängigkeit von der Änderung der Parameter,

b) gut reproduzierbar, aber stark abhängig von den eventuellen Parameteränderungen;

c) schlecht reproduzierbar.

Abb. 1 zeigt im Prinzip, wie sich ein solches „Gütekriterium“ abbildet, Abb. 2 seine Anwendung auf die Bestimmung der Verseifungszahl.

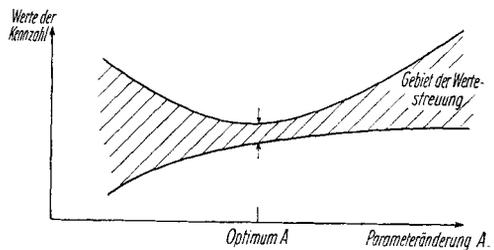


Abb. 1. Gütekriterium

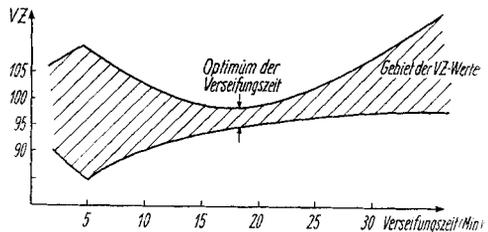


Abb. 2. Gütekriterium bei der VZ

Es gelang uns nur bedingt, für alle Kennzahlen Methoden zu finden, die der Klasse a) entsprachen. Dies konnte mit ausreichender Befriedigung erreicht werden für die SZ, VZ und COZ. Jedoch entspricht auch

die von uns als besser befundene Bestimmung der OHZ mit Acetylchlorid nur b).

Augenscheinlich ist, daß für unser Vorhaben, rechnerische Beziehungen zwischen den Kennzahlen aufzustellen und aus ihnen Schlüsse zu ziehen, die Güteklasse c) entfallen muß, die Güteklasse b) bedingt zuzulassen ist, die Güteklasse a) jedoch eine ausreichende Gewähr für die Angabe vom Vorhandensein funktioneller Gruppen gibt.

1.2 Die verwendeten Bestimmungsmethoden

Nachfolgend wird in gedrängter Form eine Übersicht über die nach diesen Methoden für Paraffinoxydate als zweckmäßig festgestellten Bestimmungsmethoden gegeben:

1.21 SZ (Säurezahl)

Einwaage: Erwartete SZ um 400: etwa 0,3 g Einwaage auf 0,1 mg,
 SZ um 200: etwa 0,6 g Einwaage auf 0,1 mg,
 SZ um 100: etwa 1,2 g Einwaage auf 0,1 mg,
 SZ um 30: etwa 3,5 g Einwaage auf 0,1 mg.

Die Substanz wird in einem 300-cm³-Schliffkolben mit seitlich eingeschmolzenem Stickstoffeinleitungsrohr in 25 cm³ sek. Propanol, reinst und 40 cm³ Benzol, reinst, wenn nötig unter schwachem Erwärmen, gelöst.

Die Lösung eventuell 10 Minuten bei 20° C temperieren; sie muß blank sein, sonst werden noch einmal 50% des Lösungsmittelgemisches zugefügt. 0,5 cm³ H₂O und 5 Tropfen alkoholische Phenolphthaleinlösung (0,1%) als Indikator werden zugegeben.

Im Stickstoffstrom (1 Blase/Sekunde) wird mit 0,1 n/sek. propanolischer KOH (wasserfrei) rasch bis zum Umschlag titriert. Als Umschlag gilt der Punkt, bei dem bei tropfenweiser Zugabe der KOH durch 2 Tropfen (scharfe Bürettenspitze = 0,03 cm³) ein erkennbares Rosa auf weißer Unterlage gegen Athermanlicht etwa 10 Sekunden bestehen bleibt und anschließend 0,1 cm³ 0,1 n KOH eine starke Rosa- bis Rotfärbung hervorrufen, die ebenfalls mindestens 10 Sekunden bestehen bleibt.

b = Anzahl verbrauchte cm³ 0,1 n KOH beim Blindversuch,

a = Anzahl verbrauchte cm³ 0,1 n KOH beim Hauptversuch,

E = Einwaage in g,

$$SZ = \frac{(a - b) \cdot f \cdot 5,61}{E}$$

Die Methode wurde mit dem Triodometer konduktometrisch nachgeprüft und gefunden, daß bei raschem Arbeiten nicht in den Laktonbereich hineintitriert wird. Bei manchen Proben mit hoher Esterzahl ist der Umschlagspunkt erreicht, wenn die Rosafärbung 5 Sekunden bestehen bleibt.

Mittlerer Fehler: SZ = 100 ± 0,40%.

1.22 VZ (Verseifungszahl)

Einwaage: Erwartete VZ um 200: etwa 1,0 g Einwaage auf 0,1 mg,
 VZ um 100: etwa 2,0 g Einwaage auf 0,1 mg,
 VZ um 30: etwa 3,0 g Einwaage auf 0,1 mg.

Die Substanz wird in einem 300-cm³-ERLENMEYER-Kolben mit 29 NS in 40 cm³ sek. Propanol, reinst, und 25 cm³ Benzol, reinst, gelöst und mit 25 cm³ 0,5 n sek. propanolischer KOH, 0,5 cm³ H₂O, sowie 2 Siedesteinchen versetzt.

Der Ansatz wird im durch Umlaufheizung auf 100° ± 0,5° C geheizten Diglykolbad unter Rückfluß (Kugelkühler, mindestens 4 Kugeln) 15 Minuten ± 0,5 Minuten sieden lassend, noch heiß (70° C) mit 20 Tropfen Alkaliblauf B 6 (0,04proz.) versetzt und mit 0,5 n wäßriger HCl bis zur ersten bleibenden deutlichen Farbvertiefung titriert. Die Lösungen sind vor der Titration rotbraun gefärbt. Nahe am Umschlagspunkt muß unter nur tropfenweiser Zugabe jedesmal stark geschüttelt werden.

Der Umschlagspunkt ist erreicht, wenn ein braunolivgrüner Farbton auftritt. Dieser darf bei 10 Sekunden langem Schütteln nicht wieder ins Rotbraun zurückgehen (gegen weiße Unterlage und Athermanlicht).

b = Blindversuch mit 25 cm³ 0,5 n KOH gegen HCl mit dem Faktor f,

a = Titrierwert (0,5 n HCl),

E = Einwaage in g,

$$VZ = \frac{(b - a) \cdot f \cdot 28,05}{E}$$

Mittlerer Fehler: VZ = 100 ± 1,1 %.

Konduktometrische Kontrolle mit dem Triodometer zeigt, daß elektrischer und Indikator-Umschlag genau zusammenfallen.

Herstellung der sek. propanolischen KOH:

Sek. Propanol, reinst, wird mit KOH oder CaO (geglüht) entwässert. Auf 1000 cm³ werden etwa 5 cm³ gesättigte AgNO₃-Lösung in Glykol zugegeben und wenn nötig, noch 2 g KOH.

Über dem ausgefällten Ag(OH) wird mit einer 80-cm-Sattelfüllkörperkolonne langsam fraktioniert.

Etwa 60 g KOH p. a. in Plätzchenform werden mit 800 cm³ reinstem, wie beschrieben hergestelltem sek. Propanol 8 Stunden unter Stickstoff geschüttelt.

Die Lösung läßt man zwei Tage absitzen und stellt nach grober Gehaltsbestimmung gegen 0,1 n HCl mit der berechneten Menge reinstem sek. Propanol die gewünschte Normalität ein.

Die verwendeten Büretten müssen gegen CO₂ und H₂O sorgfältig abgeschlossen sein. Dabei hat sich Natronasbest als Trockenröhrchenfüllung bewährt.

1.23 OHZ (Hydroxylzahl)

Einwaage: Erwartete OHZ unter 20: 3–5 g auf 0,1 mg,

OHZ über 60: von 3 g abwärts auf 0,1 mg.

Die Substanz wird in einem ERLENMEYER-Kolben mit 29 NS analytisch genau eingewogen, mit 10 cm³ wasserfreiem Toluol und 10 cm³ wasserfreiem reinstem Pyridin in Lösung gebracht (wenn nötig unter Erwärmen).

Nach dem Erkalten werden genau 10 cm³ einer 5proz. Acetylchloridlösung in Toluol so zugegeben, daß dabei die Spitze der Bürette gerade in die Lösung eintaucht. Die Bürettenspitze kann mit Toluol in den Kolben abgespült werden. Der Kolben wird mit einem Schliffsteigrohr (80 cm) verschlossen und im Glykolbad 45 Minuten auf 100° erhitzt. Dann werden durch das Steigrohr 20 cm³ warmes Wasser gegeben; nun wird weitere 30 Minuten bei 100° erhitzt. Die Lösung wird nun auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 10–15 cm³ kaltem H₂O und 20 Tr. Alkaliblauf B 6 (0,04proz.) versetzt und gegen

0,5 n sek. propanolische oder wäßrige KOH titriert. Der Indikator schlägt bei gutem Schütteln von bläulich-milchig nach violettgrau um.

Da bei Paraffinoxydaten mehr oder weniger leicht verseifbare Laktone über die sonst bestimmte Säurezahl hinaus die Reaktion stören, wird eine SZ_{AZ} bestimmt:

Die gleiche Einwaage wird mit 10 cm³ Toluol, 10 cm³ Pyridin und 1 cm³ 0,1 n wäßriger HCl 75 Minuten auf 100° im Glykolbad erhitzt, danach mit 25 cm³ H₂O versetzt, gekühlt und gegen wäßrige oder sek. propanolische KOH (30 Tr. Alkaliblauf N 6) titriert. Umschlagsfärbungen wie oben.

- a = Anzahl verbrauchte cm³ bei der OHZ-Bestimmung,
 b = OHZ-Blindwert (Verbrauch an Acetylchloridlösung),
 c = Anzahl verbrauchte cm³ bei der SZ_{AZ} -Bestimmung,
 E = Einwaagen (E₁ für OHZ, E₂ für SZ) in g,

$$SZ_{AZ} = \frac{c \cdot 28,05}{E_2} \cdot f_{KOH} - 5,61 \cdot f_{HCl},$$

$$OHZ = \frac{(b - a) \cdot 28,05}{E_1} \cdot f_{KOH} \cdot SZ_{AZ}.$$

Mittlerer Fehler: OHZ = 100 ± 7,0%.

1.24 H₂O-Bestimmung (KARL-FISCHER-Methode, modifiziert)

Erwarteter Wassergehalt	Einwaage
0,03% und darunter:	10 g
0,3%–6%	5–1 g
10–50%	300 mg
über 50%	unter 200 mg.

Flüssige Substanzen mit hohen Wassergehalten werden in Oleumkugeln eingewogen.

Paraffinoxydate und Fettsäuren werden in reinstem wasserfreiem Benzol/Methanol bzw. Benzol/sek. Propanol gelöst und, wenn nötig, heiß titriert, wobei 50° C nicht überschritten werden dürfen. Der Umschlagspunkt wird nach der dead-stop-Methode angezeigt. Als Umschlagspunkt gilt eine mindestens 10 Sekunden bestehenbleibende Stromanzeige von 10 Mikroampere bei 0–3 Mikroampere Nullstrom. Zweckmäßig wird die zu titrierende Substanz (entweder als Lösung oder direkt) in einen schon mit K.F.-Reagens austitrierten Lösungsmittel„sumpf“ eingebracht.

Der Wirkungswert der KARL-FISCHER-Lösung wird mit Methanol oder Pyridin bekannten Wassergehalts bestimmt und in mg H₂O pro cm³ K.F.-Reagens angegeben.

- a = cm³ K.F.-Verbrauch,
 b = Blindwert der Lösungsmittel,
 W = Wirkungswert in mg H₂O/cm K.F.-Reagens.

$$\text{H}_2\text{O-Gehalt in \%} = \frac{(b - a) \cdot W \cdot 100}{E \cdot 1000}.$$

Herstellung trockener Lösungsmittel:

Benzol und Homologe. Hier genügt Destillation über Na-Draht unter Feuchtigkeitsausschluß nach Vortrocknung über Na₂SO₄ und Aufbewahrung über Na-Draht (0,01% H₂O).

Methanol und Homologe: An einem mit P₂O₅-Röhrchen verschlossenem Intensivrückflußkühler wird zwei Tage über frischgeglühtem CaO gekocht. Dann wird rasch

dekantiert und je Liter mit 10 g Na in Drahtform versetzt. Um Stoßen zu vermeiden, wird mit einem KPG-Rührer gut gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion (unter Kühlung) destilliert man über eine 50-cm³-Kolonnen unter völligem Feuchtigkeitsausschluß. Methanol und Propanol müssen unter P₂O₅-Verschluß aufbewahrt werden. Die Alkohole sind sehr hygroskopisch. Butanol läßt sich leichter entwässern.

Pyridin. Hier genügt zweimalige Destillation mit Kolonne über 5% NaOH in Pulverform, wobei jedesmal 10% Vorlauf verworfen werden. Pyridin ist, wenn es beim theoretischen Kp. übergeht, gut trocken (etwa 0,03% H₂O). Die Apparatur wird mit Natronasbeströhrchen verschlossen.

Herstellung des K.F.-Reagens

Aus einer SO₂-Bombe wird Gas bei mäßiger Strömung über P₂O₅ getrocknet in eine Kühlfalle geleitet, an welcher eine Marke bei 45 cm³ angebracht ist. Die Kühlfalle wird mit Aceton und Trockeneis gekühlt. Die erhaltenen 45 cm³ flüssiges SO₂ trägt man möglichst schnell, aber vorsichtig in 270 cm³ sehr trockenes Pyridin (unter 0,01% H₂O) ein, das auf -10° C gekühlt wird. 84,7 g Jod p. a., resublimiert (Jod kann sehr feucht sein!), werden in 760 cm³ sehr trockenem Methanol (möglichst 0,01% H₂O) gelöst. Die SO₂-Pyridin-Lösung und die Methanol—Jod-Lösung werden vorsichtig unter Kühlung vereinigt und sofort verschlossen.

Der bei dieser Arbeitsweise erreichbare Wirkungsgrad liegt bei 5 mg H₂O/cm³ K.F.-Reagens. Theoretisch müßte ein Wirkungswert von 11,9 mg H₂O/cm³ Reagens erreicht werden. Das ist jedoch praktisch nie der Fall.

Die dead-stop-Apparatur

Da wir die Methode der Messung des Polarisationsstromes außer bei der H₂O-Bestimmung auch für die Bestimmung der CO₂, PZ und JZ benutzen wollten, reichte das in der Literatur beschriebene Gerät nicht aus, weil teilweise Ausgangswiderstände von 10⁹ Ohm in den Lösungen zu überwinden waren. Allerdings steigt die Leitfähigkeit während der Titration stark an.

Mit zwei aus 6 mm² großen Platinblechen bestehenden Elektroden in 1,5 mm Abstand verwendeten wir nachfolgende Schaltung (Abb. 3).

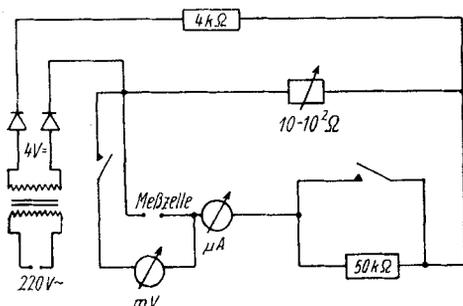


Abb. 3. dead-stop-Schaltung

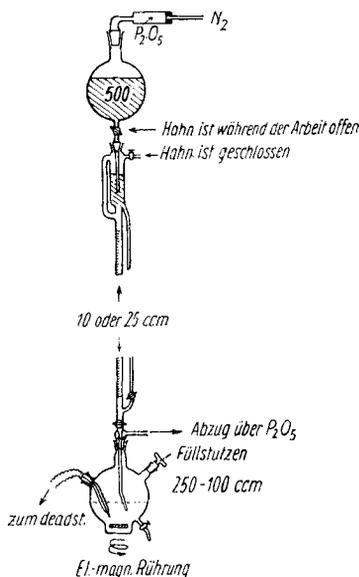


Abb. 4. K.F.-Halbmikrobürette

Unter magnetischer Rührung werden alle H_2O -Bestimmungen in einer austitrierten Lösung als „Sumpf“ begonnen.

Die Bürette (S. 221) hat sich gut bewährt, da sie mit einem korrespondierenden Luftpolster arbeitet (Abb. 4).

Damit der Titrierkolben nicht so oft ausgewechselt werden muß, ist er mit einem Abfluß versehen. Das angesetzte Rohr muß Kapillarrohr sein, da sonst ein zu großer toter Raum merkliche Fehler bei der Titration bedingt.

Mittlerer Fehler der Wasserbestimmung am Oxydat

$$H_2O = 100 \pm 13,7\%$$

mittlerer Fehler der allgemeinen Wasserbestimmung am Kondensat

$$H_2O = 100 \pm 1,9\%$$

1.25 PZ (Peroxydzahl)

Wir halten es für zweckmäßig, auch für Paraffinoxydate die „Jodzahl“ nochmals zu definieren und werden später darauf zurückkommen.

Gemäß unserem oben gegebenen „Gütekriterium“ erhielten wir die besten Werte nach KOKATNUR-JELLING³⁾.

Da eine optische Festlegung des Umschlagspunktes wegen der Eigenfärbung der Paraffinxydate praktisch unmöglich ist, wendeten wir auch hier die dead-stop-Methode an, wobei der umgekehrte Umschlag beobachtet werden muß. Daher muß im Vorversuch der optimale Brückenwiderstand festgelegt werden, da Stromlosigkeit wegen der vom Widerstand der Lösung bedingten hohen Elektrodenspannung nicht ganz erreicht werden kann.

Einwaage je nach der erwarteten PZ

$$PZ \text{ um } 400 = \sim 1 \text{ g}$$

$$PZ \text{ unter } 100 = \sim 3 \text{ g.}$$

Die Substanz wird analytisch in einen dead-stop-Titrierkolben (1 NS 29, 1 NS 14,5, 250 cm³, flacher Boden) eingewogen und mit 20–30 cm³ sek. Propanol unter Erwärmen gelöst.

Danach werden

1 cm³ Eisessig und

1 cm³ gesättigte wäßrige KJ-Lösung zugegeben und 5 Minuten auf 75° erhitzt. Der Kolben ist mit einem Steigrohr verschlossen. Dieses wird danach mit etwas sek. Propanol ausgespült und die Lösung noch heiß mit 0,1 bis 0,05 n wäßriger $Na_2S_2O_3$ -Lösung auf dead-stop-Umschlag titriert (elektromagnetische Rührung). Es muß eine Mikrobürette mit feiner Spitze verwendet werden.

Beim Umschlagspunkt springt der Strom von etwa 10–20 μA auf den sogenannten Nullstrom von 0–3 μA . Eine weitere Zugabe an Thiosulfat darf keine Verkleinerung des Nullstroms verursachen.

E = Einwaage in g,

a = Anzahl verbrauchte cm³ beim Hauptversuch,

b = Anzahl verbrauchte cm³ beim Blindversuch,

f = Faktor der 0,1 n Thiosulfatlösung

$$PZ = \frac{(a - b) \cdot f \cdot 561,04}{E}$$

Bei Verwendung von n/20 Lösung kommt der Faktor 0,5 hinzu. Mittlerer Fehler:

$$PZ = 100 \pm 1,8\%$$

³⁾ KOKATNUR-JELLING, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1432 (1941).

1.26 EPZ (Epoxyzahl)

Die Epoxyzahl sind die mg KOH, die der an die Epoxydgruppierung angelagerten HCl entsprechen.

Wir verwenden die Methode nach SWERN, FINDLEY, BILLEN und SCAULAN⁴). 1–5 g Substanz werden in einen 250-cm³-ERLENMEYER-Kolben mit Schliff analytisch eingewogen. Der Kolben wird innen mit absolutem Äthyläther (etwa 15 cm³) befeuchtet, danach werden genau 10 cm³ 0,5 n HCl in absolutem Äthyläther zugegeben.

Es wird 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der verschlossene Kolben wird öfters geschüttelt.

Danach werden 50 cm³ sek. Propanol zugegeben und mit 0,1 n sek. propanolischer KOH gegen Phenolphthalein titriert. Die große Flüchtigkeit der absoluten ätherischen HCl ist zu beachten, es muß jedesmal rasch gearbeitet werden.

Die absolute ätherische HCl wird durch Einleiten von trockenem HCl über P₂O₅ in absoluten Diäthyläther hergestellt.

Der Blindwert ist genau anzusetzen. Dabei ist auf völlig gleiche HCl-Zugabe zu achten.

b = Blindwert gegen die ätherische HCl,

a = Titrierwert,

f = Faktor der 0,1 n Lauge,

E = Einwaage,

SZ = Säurezahl,

$$EPZ = \frac{(b - a) \cdot f \cdot 5,6}{E} + SZ.$$

1.27 COZ (Carbonylzahl)

Wiederum unter Berücksichtigung unseres „Gütekriteriums“ ergab sich als zweckmäßigste Bestimmungsform die Reaktion mit Hydroxylaminhydrochlorid. Die Reaktion wird mit Borfluorwasserstoffsäure katalysiert und mit Pyridin „eingefroren“. Als Meßgröße wird das entstehende Wasser mit KARL-FISCHER-Reagens titriert.

Je nach der zu erwartenden COZ (COZ um 30:1–2 g Substanz) wird die Substanz in einen 50-cm³-Meßkolben eingewogen und in 20 cm³ wasserfreiem Benzol gelöst. Dazu kommen 10 cm³ Hydroxylaminlösung. Der Kolben wird mit einem kleinen Gärröhrchen (mit Quecksilber gefüllt) verschlossen und 60 Minuten bei 60° im Glykolbad erhitzt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur und Versetzen mit 1 cm³ Pyridin werden 5 cm³ des Reaktionsgemisches aus einer Halb-Mikrobürette (die Halb-Mikrobürette ist auf S. 221 abgebildet) mit K.F.-Reagens titriert. Endpunktsanzeige durch dead-stop. Der Blindwert der Reagenslösung ist zu bestimmen. Ein zweiter Blindwert zur Bestimmung des Wassers ist ebenfalls durchzuführen; dabei wird nach der Vorschrift auf S. 220 verfahren.

a = Titrierwert der Probe in cm³ K.F.,

b = Blindwert der Reagenzlösung in cm³ K.F.,

c = Blindwert der Substanz in cm³ K.F.,

E₁ = Einwaage zur Titration,

E₂ = Einwaage zum Wasserblindwert,

W = Wirkungswert des KARL-FISCHER-Reagens.

b wird bestimmt an 5 cm³ Gemisch, hergestellt aus 10 cm³ Hydroxylaminlösung, 20 cm³ Benzol + soviel Gramm Benzol, wie die Einwaage an Substanz ausmachte.

$$COZ = \frac{(a - b) \cdot W \cdot 3,12}{E_1} - \frac{c \cdot W \cdot 3,12}{E_2}$$

⁴) Anal. Chem. **19** (1947) 414.

Hydroxylaminlösung:

100 g im Vakuum völlig getrocknetes Hydroxylaminhydrochlorid p. a. + 4 g völlig getrocknetes Ammoniumborfluorid werden mit absolutem Methanol auf 1000 cm³ verdünnt. Das Reagens ist unter P₂O₅ verschlossen aufzubewahren. Alle verwendeten Analysengeräte sind absolut trocken zu halten.

Die Pipetten müssen P₂O₅-Verschluß haben. Die Pipettenspitzen sind jedesmal mit trockenem Leder abzureiben.

**1.28 UVP = % wasserunlösliches Unverseifbares und
FSP = % wasserunlöslicher saurer Anteil**

Wie sich insbesondere bei der Erörterung der rechnerischen Zusammenhänge zwischen den Kennzahlen zeigen wird, sind diese beiden Kennzahlen diejenigen, deren sichere Ermittlung eine Voraussetzung dafür ist, über den technischen Ablauf der Paraffinoxydation

quantitative Aussagen machen zu können. Wir legen auf diese Feststellung insbesondere deswegen besondere Bedeutung, weil unseres Erachtens unsere, von den bisherigen Meinungen über den Ablauf der technischen Vorgänge abweichende Ansicht nicht zuletzt stark davon beeinflusst wird, daß die bis heute vorliegend Arbeiten dieser Frage nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt haben und daher zu Erklärungen gekommen sind, die mit den praktischen Ergebnissen unzureichend übereinstimmen. Wir haben demgemäß der Bestimmung dieser Kennzahlen besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Den in seiner Wirkungsweise durch die Abb. 5 hinreichend genau beschriebenen Perforator betrachten wir als ein unentbehrliches Hilfsmittel, wenn man mehr als qualitative Aussagen machen will.

Zur Vorbereitung der Bestimmungen gehört also die Aufstellung des Perforators in betriebsreifer Form. Kolben K enthält Siedesteinchen, zwischen Hahn und Fritte befindet sich blasenfreier Petroläther; der Hahn ist so verschlossen, daß Petroläther

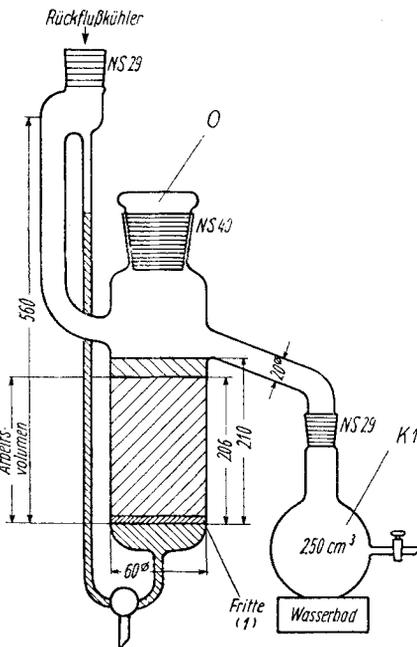


Abb. 5. Perforator

nicht entweichen kann, aber auch das Steigrohr ist verschlossen. Man verfährt dann wie folgt:

Oxydat-Einwaage E: bei einer VZ von 0—50 = 5 g,
50—150 = 8 g.

Die Einwaage wird bei 100—120° C mit $\frac{3 \cdot VZ \cdot E}{1000}$ g KOH 10—30 Minuten im ERLENMEYER-Kolben unter Rückfluß verseift, wobei die KOH wäßrig konzentriert zugegeben werden kann und 20—40 cm³ Äthanol zugesetzt werden. (Zweckmäßig ist T = 120°. t = 115'.)

Danach wird der Ansatz noch heiß mit einer warmen Mischung aus 20–40 cm³ H₂O und 70–100 cm³ 50proz. Äthanol verdünnt und nun unter gutem Umschwenken sehr langsam so gekühlt, daß dabei ein Festbacken von erstarrendem UV an den Gefäßwänden nicht eintritt. Es muß ein grob disperses Gemisch entstehen, das sich gut durch einen Pulvertrichter in die vorbereitete Perforationsapparatur durch abwechselndes Ausspülen des ERLENMEYER-Kolbens mit wasserfreiem Äthanol oder Methanol (immer höchstens 3 cm³ an den Wänden) und sehr wenig Petroläther gut quantitativ überführen läßt.

Nun wird unter vorsichtigem Rühren mit einem langen Glasstab 50proz. Äthanol so lange nachgefüllt, bis die wäßrig alkoholische Schicht das Arbeitsvolumen erreicht hat (Arbeitsvolumen steht 4 cm unter dem Überlauf). Es soll jetzt höchstens eine 2–3 cm hohe petrolätherische Schicht darüberstehen, so daß mit dem Glasstab die ganze Mischung ohne Überlaufen (in dem Kolben K₁) gerührt werden kann.

Das Wasserbad kocht bereits, es wird nun soviel Petroläther nachgefüllt, daß dieser bis zum Überlauf steht. Die restliche „Betriebsmenge“ wird durch den Kühler gefüllt, wobei die Öffnung O verschlossen worden ist. Erst wenn das Steigrohr mit Petroläther gefüllt ist, wird der Hahn in Arbeitsstellung gedreht.

Die Perforation wird abgebrochen, wenn nach Erreichen des Blankpunktes⁵⁾ 30–45 Minuten verflossen sind. Zunächst wird die Hauptmenge des Petroläthers aus dem Kolben K₁ durch Drehen des Hahnes in Destillationsstellung abdestilliert, ohne sonst die Apparatur zu verändern. Danach wird der Kolben K₁ durch einen Kolben K₂ (Siedesteinchen!) ersetzt. Durch die Öffnung O wird 30proz. H₂SO₄ langsam so lange in den Perforator gegeben, bis durch vorsichtiges Rühren mit einem langen Glasstab Farbumschlag und eine völlige Trübung der Arbeitslösung erreicht ist, vorher muß der Hahn H verschlossen werden. Dann werden noch 2 cm³ 30proz. H₂SO₄ zugegeben. Die Öffnung O wird nach Abspülen des Glasstabes verschlossen. Durch den Kühler wird nun, genau wie oben beschrieben, die nötige Petroläthermenge zugegeben, dabei wird der Hahn so lange verschlossen gehalten, bis das Steigrohr wieder voll Petroläther steht. Danach wird der Hahn in Arbeitsstellung gedreht. Nun erfolgt die Perforation der Fettsäuren (ebenfalls mit Petroläther).

Die „Eingedickte“ UV-Lösung im Kolben K₁ wird mit Petroläther wieder soweit verdünnt, daß sie gut fließt (etwa 40–50 cm³ Petroläther zugeben) und wird nun durch einen Trichter, der mit einer dichten Flocke Watte verschlossen und mit kaltem, frisch geglühtem Na₂SO₄ 1–1,5 cm hoch über der Watte gefüllt ist, filtriert.

Die durchlaufende UV-Lösung muß

1. völlig blank,
2. völlig frei von Na₂SO₄

sein. Das erstere erreicht man schlimmstenfalls durch 2–3maliges Filtrieren durch das gleiche Filter. Diese Arbeit muß aber unter peinlichster Beachtung der Regeln für quantitatives Arbeiten geschehen. Zu achten ist auf „kriechendes“ UV an den Gefäßrändern usw.

Die zweite Bedingung ist erst erfüllt, wenn ein vollkommen einwandfrei gefüllter Trichter zur Verfügung steht. Dieser Arbeitsgang birgt überhaupt die größten Fehlerquellen. Bei Verwendung eines schlecht gefüllten Trichters ist die Bestimmung zu vermeiden.

Alles Arbeitsgerät muß nun so lange mit Petroläther ausgespült werden, bis ein matter Schliff, benetzt mit einem zu verdampfenden Petroläthertropfen aus den Gefäßen, keinen Rand zurückläßt.

⁵⁾ Blankpunkt: Die Lösung ist klar bei Aufsicht und blank bei Durchsicht.

Auf die gleiche Weise ist zu prüfen, ob der Trichter restlos ausgewaschen ist. Trotzdem darf die Gesamtmenge der so erhaltenen petrolätherischen UV-Lösung, die absolut quantitativ in einem vorher mit Siedesteinen versehenen, getrockneten (30 Minuten bei 100°) und im Exsikkator erkalteten, gewogenen ERELENMEYER-Kolben aufgefangen wurde, nicht mehr als die Hälfte seines Fassungsvermögens übersteigen.

Der Petroläther wird nun über eine ungefüllte 30-cm-Kolonne auf dem Wasserbad abdestilliert.

Danach wird bei 100° im belüfteten Trockenschrank getrocknet,

VZ	20	Trockenzeit	3,5 bis 4	Stunden,
VZ	20—60	„	2,5 bis 3,5	Stunden,
VZ	60—120	„	1,5 bis 2,5	Stunden,
VZ	über 150	nur nach der Trockenkurve		trocknen.

Die Trockenkurve wird aufgestellt, indem man eine annähernd gleiche Einwaage an Rohoxydat wie die zur UVP verwendete, bei 100° je 30 Minuten trocknet, danach aus dem Schrank entfernt, vorsichtig ausbläst (Mund, Fön. Vorsicht, wenn Funken, Explosionsgefahr!), 20 Minuten erkalten läßt und trocknet. Genauso wird das UV getrocknet. Beide Kurven werden aufgenommen. Die Extrapolation des genauen Wertes geschieht wie unten dargestellt (s. Abb. 6).

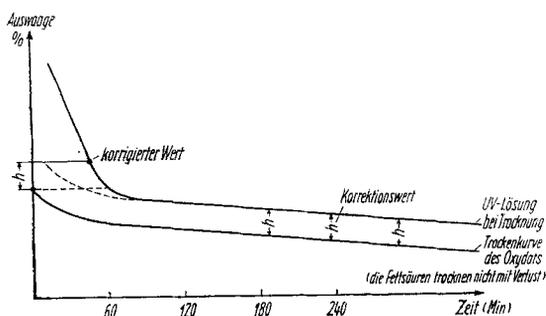


Abb. 6. Trockenkurve

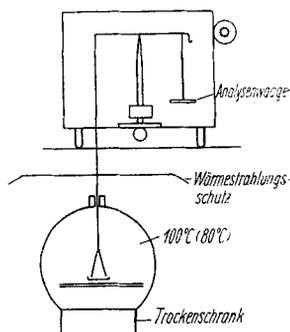


Abb. 7. Trockenwaage

Selbstverständlich ist auch die FSP-Bestimmung nach Trockenkurve richtiger.

Völlig einwandfrei werden die Werte, wenn man in der Lage ist, die Trockenkurven nach der thermogravimetrischen Methode aufzunehmen. Hierbei hängt der Kolben mit der zu trocknenden Substanz in einem allseitig geschlossenen Trockenschrank. Eine darüber befindliche Waage (s. Abb. 7) ist auf einer Seite durch einen Stacheldraht mit dem Kolben verbunden.

Alle 5 Minuten bzw. alle 10 Minuten wird das Gewicht registriert. Der Vergleich der Trockenkurve des UV und des Oxydats gestattet die Extrapolation des richtigen Wertes mit guter Genauigkeit ($UVP \pm 0,5\%$).

Auf genau die gleiche Art werden die Fettsäuren in dem Kolben K_2 behandelt, wenn 30–45 Minuten nach dem „Blankpunkt“ verflossen sind. Lediglich wird dreimal mit je $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ vor dem Filtrieren und Trocknen gewaschen. Man erhält so die wasserlöslichen Fettsäuren quantitativ. Die wasserlöslichen Fettsäuren erhält man durch quantitatives Aufarbeiten des angefallenen Waschwassers und der Perforatorlösung, wobei die Schwefelsäure über ihr Ba-Salz quantitativ ausgefällt werden muß (BaCO_3).

Mittlerer Fehler

$$\text{FSP} = 100 \pm 1,2\%$$

Berechnung:

$$\text{UVP} = \frac{A_{UV} \cdot 100}{E} \quad \text{in \%}$$

$$\text{FSP} = \frac{A_{FS} \cdot 100}{E} \quad \text{in \%}$$

A_{UV} = Auswaage UV,

E = Einwaage für beide Bestimmungen,

A_{FS} = Auswaage Fettsäure.

Leider lösen sich Fettsäurealkalisalze um C_{14} nennenswert in Pentan/Hexan; sie bleiben beim Filtrieren der UV-Lösung aus dem Kolben K_1 auf dem Na_2SO_4 -Filter zurück,

Bei Schiedsanalysen sollte man die Na_2SO_4 -Schicht in H_2O lösen, ansäuern und durch Extrahieren der trüben Lösung mit Petroläther, wie bei der FSP-Bestimmung beschrieben, diese Fettsäuren mit berücksichtigen.

2. Die Auswertungsbeziehungen der Kennzahlen

2.1 Nomenklatur

Zwecks vereinfachter Darstellung in dieser und folgenden Mitteilungen halten wir es für angebracht, genau zu definieren, was wir unter welchen Kurzbezeichnungen verstehen. Wir definieren also:

(P) Paraffin (oder Alkan).

(G) Gesamtprodukt (oder Paraffinoxydat). Wir bezeichnen damit den bei Reaktionstemperatur (T_R) flüssigen, mit Luft oxydierten Anteil in der Form, in der er aus dem Reaktionsgefäß entnommen werden kann. Hiervon ist das Abgas und das bei Reaktionstemperatur flüchtige Kondensat abgetrennt.

(UV) Unverseifbares. Nach völliger Verseifung mit alkoholischer Kalilauge kann durch Perforation mit Petroläther ein nicht saurer, in Petroläther löslicher Anteil abgetrennt werden.

(R) Rückparaffin ist der neben sauerstoffhaltigen Verbindungen im UV enthaltene Anteil an reinem Alkan.

(S) Saurer Anteil ist derjenige Teil der Umsetzungsprodukte, der nach der Perforation mit Petroläther als Alkalisalze bei der Verseifung in wäßrig-alkoholischer Lösung verblieben ist und sich zum größten Teil mit Mineralsäuren aus dieser Lösung ausfällen läßt.

(K) Kondensat ist der bei T_R flüchtige, aber bis -60° noch kondensierbare Anteil der Umsetzungsprodukte.

(SZ) Säurezahl = mg KOH/1 g Substanz, die gemäß der beschriebenen Methode zur Neutralisation freier Carboxylgruppen verbraucht werden.

(VZ) Verseifungszahl = mg KOH/1 g Substanz, die gemäß der beschriebenen Methode dazu verbraucht werden, vorhandene saure Gruppen oder dabei entstehende zu neutralisieren.

(EZ) Esterzahl = Differenz von VZ und SZ.

(OHZ) Hydroxylzahl = mg KOH/1 g Substanz, die gemäß der beschriebenen Methode als Äquivalent der vorhandenen OH-Gruppen bestimmt wird.

(COZ) Karbonylzahl = mg KOH/1 g Substanz, die gemäß der beschriebenen Methode als Äquivalent der vorhandenen CO-Gruppen bestimmt werden.

(PZ) Peroxydzahl = mg KOH/100 g Substanz, die gemäß der beschriebenen Methode als der aus KJ freigesetzten Menge J äquivalent sind.

(EPZ) Epoxydzahl = mg KOH/1 g Substanz, die gemäß der beschriebenen Methode der Menge HCl äquivalent sind, die sich an die Epoxydgruppierung anlagert.

(UVP) Gewichtsprozent Unverseifbares.

(FSP) Gewichtsprozent verseifbare Produkte.

(AP) Gewichtsprozent nicht umgesetztes Alkan definieren die quantitativen Angaben der Gruppentrennung.

(\bar{m}_s) = Mittleres Äquivalentgewicht = mittleres Molekulargewicht des sauren Anteils. Hierauf gehen wir unten nochmals ein. Zu jedem Molekulargewicht gehört eine bestimmte Kettenlänge. Dabei bezeichnen wir die Fettsäuren nach der Gesamtzahl der in ihnen enthaltenen C-Atome, z. B. die Stearinsäure als C₁₈-Säure. Dabei benutzen wir auch gebrochene Indizes, z. B. C_{12,5} für ein äquimolekulares Gemisch aus C₁₂- und C₁₃-Säure o. ä.

(\bar{m}_p) = mittleres Molekulargewicht des Alkans. Da Kennzahlen an allen Gruppen einer Gruppentrennung bestimmt werden, werden diese durch den zugehörigen Index festgelegt, z. B.

SZ_s = Säurezahl am sauren Anteil,

VZ_g = Verseifungszahl am Oxydat usw.

Produkte der Oxydation, die mehr als eine Sauerstoff-Funktion im Molekül enthalten, bezeichnen wir als „überoxydiert“, da im Sinne der technischen Ziele der Paraffinoxydation nur Monokarbonsäuren als Produktionsergebnis anzusehen sind.

2.2 Der Analysengang

Das zum Einsatz kommende Paraffin ist durch Kennzahlen (n_D^{20} , E_p , SZ, VZ, JZ), seinen Gehalt an n- und iso-Alkanen und das Kettenlängendiagramm der n-Alkane gezeichnet⁶⁾.

Bei der Luftoxydation unter unseren Bedingungen⁷⁾ entstehen folgende näher zu kennzeichnende Produktgruppen:

2.21 Das Abgas, in dem als charakteristische Anteile analytisch erfaßt werden

CO
CO₂ und
O₂.

Es enthält auch kleinste Mengen Ketone und Aldehyde, jedoch so wenig, daß diese für die folgenden Erörterungen vernachlässigt werden können.

2.22 Wäßrig-öliges Kondensat

An ihm wird der H₂O-Gehalt, die Summe der nicht wäßrigen Produkte, von diesem SZ_K, VZ_K und UVP_K ermittelt. Die Fettsäuren werden durch Chromatographie weiter analysiert.

2.23 Das Paraffinoxydat

An ihm werden ermittelt

SZ_G, VZ_G, OHZ_G, COZ_G, UVP_G, FSP_G,
gegebenenfalls
PZ_G und EPZ_G

sowie der H₂O-Gehalt. Hierbei erfolgt automatisch weitere Unterteilung in

2.231 unverseifbarer Anteil

Dieser wird durch

SZ_U, VZ_U, OHZ_U, COZ_U, AP_U, AZ_U⁸⁾,

Säulen- und Papierchromatogramm näher definiert.

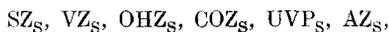
⁶⁾ s. J. prakt. Chem. **3**, 26 (1955).

⁷⁾ s. J. prakt. Chem. **1**, 337 (1955).

⁸⁾ s. Chem. Technik **8**, 385 (1956).

2.232 *Verseifbarer Anteil*

An diesem werden



Säulenchromatogramm und Chromatogramm der n-Fettsäuren ermittelt. Notfalls wird die rohe Ermittlung des Überoxydats nach Menge und Art ergänzt.

2,233 *Wasserlösliche Fettsäuren,*

die sich im allgemeinen der Aufarbeitung entziehen. In bestimmten Fällen wurden sie erfaßt und chromatographisch gekennzeichnet.

Insbesondere über unsere chromatographischen Methoden werden wir gesondert berichten.

2.3 Die rechnerischen Beziehungen

Da wir nach sehr sorgfältiger Überprüfung der methodischen Zuverlässigkeit der Kennzahlbestimmungen meinen, den nunmehr hinreichend gekennzeichneten Zahlen ein erhebliches Gewicht beimessen zu können, besteht auch die Möglichkeit durch rechnerischen Vergleich sowohl ihre Zuverlässigkeit zu überprüfen als auch zu untersuchen, was man dann aus ihrem Verlauf über die Dauer der Oxydation aussagen kann. Dies sei zunächst an einigen Beispielen erläutert.

So ist z. B. leicht einzusehen, daß für die EZ_G nach der Verseifung eine äquivalente SZ_s , im nicht sauren Anteil aber eine OHZ_{UV} erscheinen muß, wenn es sich um echte Ester aus Säuren und Alkoholen handelt. Ebenso muß sich nach der Verseifung an den Fettsäuren eine der EZ_G äquivalente OHZ_s zeigen, wenn es nur Laktone waren. Natürlich muß darauf geachtet werden, daß bei präparativer Abtrennung bestimmter Anteile stets wieder die richtige Bezugsmenge gewählt wird. Die Brauchbarkeit eines solchen Vorgehens zeigt sich am besten an einigen Probe-rechnungen.

Da bei reinen Säuren 1 Mol 56104 mg KOH zur Neutralisation verbraucht, ergibt sich schon aus der Definition der SZ, daß das Molgewicht

$$M = \frac{56104}{SZ} \quad (1)$$

ist. Bei Gemischen aus mehreren Fettsäuren gilt dann, unter der Voraussetzung, daß einbasische Säuren vorliegen, natürlich für das mittlere

Molgewicht

$$\bar{m} = \frac{56104}{SZ}, \quad (2)$$

wobei dies eine beliebige Zahl sein kann, die natürlich über die Art und Menge der am Gemisch beteiligten Individuen nichts aussagt, wenn nicht weitere Kennzahlen ergänzend das Gemisch beschreiben. Anschaulicher ist für unseren Fall, die Äquivalentgewichte in C-Zahlen auszudrücken. Sie errechnet sich leicht aus

$$\bar{n} = \frac{\bar{m} - 32}{14} \quad (3)$$

Sind nun die Fettsäuren nur Anteile eines Gemisches mit unverseifbaren Bestandteilen, so gilt sinngemäß, wenn in dem Gemisch UVP-% unverseifbarer Anteil festgestellt sind,

$$\bar{m} = \frac{561,04 (100 - \text{UVP})}{SZ} \quad (4)$$

$$\bar{n} = \frac{40,07 (100 - \text{UVP}) - 2,28 SZ}{SZ} \quad (5)$$

Wir und andere⁹⁾ konnten, wie wir auch in späteren Mitteilungen noch näher zeigen werden, nachweisen, daß die VZ-Zahlen in Paraffinoxydaten nicht auf die Konfiguration $R \cdot CO \cdot O \cdot R'$, also echte Ester zurückgeführt werden können. Demzufolge ist bei Paraffinoxydaten die VZ ein wirkliches Maß für die bei dem komplexen Reaktionsablauf gebildeten Körper der Konfiguration $R \cdot COOH$, damit also eine Maßzahl für die vorhandenen und entstehenden Äquivalente an Carboxylgruppen. Wir glauben uns daher berechtigt, als weitere Rechengröße einzuführen

$$\bar{m} = \frac{561,04 (100 - \text{UVP}_G)}{VZ_G}, \quad (6)$$

wobei die Indizes darauf hinweisen, an welcher Probe die betreffende Kennzahl ermittelt wurde. Nach diesen leicht verständlichen Vorbermerkungen können wir nun einfach zeigen, wie mit solchen Molangaben ein anschauliches Bild des Geschehens bei der Paraffinoxydation erzielt werden kann.

Im folgenden muß natürlich stets beachtet werden, daß der Index der Kennzahl ihre Bestimmung auf ganz bestimmte Anteile der Oxydationsprodukte festlegt. Indem wir die alkalische Verseifung als not-

⁹⁾ Privatmitteilung von LUTHER, Braunschweig.

wendig voranstellen, halten wir fest, daß das eigentliche Oxydationsprodukt aus Fettsäuren bestehe, von denen ein Teil in H_2O löslich, ein anderer unlöslich ist, und legen fest:

Es sei

VZ_G Verseifungszahl am Gesamtgemisch,
 UVP_G Gew.-% Unverseifbares,
 FSP_G Gew.-% verseifbare wasserunlösliche, extrahierbare Anteile,
 VZ_S Verseifungszahl an dem durch erschöpfende Extraktion gewonnenen sauren Anteil nach der Verseifung.

Dann gilt

$$561,04 \frac{(100 - UVP_G)}{VZ_G} = \bar{m} \text{ aller Fettsäuren vor der präparativen Extraktion} = \bar{m}_{SG},$$

$$\frac{56104}{VZ_S} = \bar{m} \text{ der extrahierbaren Fettsäuren} = \bar{m}_{SS}.$$

$100 - (UVP_G + FSP_G)$ = Gew.-% der wasserlöslichen, nicht extrahierbaren sauren Produkte, die bei der Bestimmung von FSP verloren gehen.

Aus den bisher erhaltenen Werten läßt sich das mittlere Molekulargewicht der verlorengegangenen Fettsäuren errechnen.

$$\bar{m} \text{ der verlorengegangenen Fettsäuren} = \frac{[100 - (UVP_G + FSP_G)] \cdot \bar{m}_{SS}}{100 \cdot \frac{\bar{m}_{SS}}{\bar{m}_{SG}} - (UVP_G + FSP_G)} \quad (7)$$

Man kann mit dem so erhaltenen Wert den Verlust an Fettsäuren auch in Molprozent der Gesamtfettsäuren ausdrücken:

$$\text{Mol.-% Verlust} = \frac{100 (\bar{m}_{SG} - \bar{m}_{SS})}{\bar{m}_V - \bar{m}_{SS}} \quad (8)$$

Weiß man andererseits, welches mittlere Molekulargewicht die wasserlöslichen Fettsäuren haben oder nur haben können, so kann man damit die Werte der gefundenen Gewichtsprozentverluste kontrollieren, indem folgendes gilt:

$$\text{Gew.-% Verlust} = \frac{100 \cdot \bar{m}_V (\bar{m}_{SS} - \bar{m}_{SG})}{\bar{m}_{SG} \cdot (\bar{m}_{SS} - \bar{m}_V)} \quad (9)$$

2.31 Möglichkeiten der gegenseitigen Kontrolle der Kennzahlen

Immer unter der Voraussetzung, daß man der Aussagegüte der Kennzahl ein den oben gegebenen Ausführungen entsprechendes Gewicht zuordnen kann, gilt für jede Kennzahl unter der weiteren Voraus-

setzung, daß die von ihr erfaßte Gruppierung in dem betrachteten Molekül nur einmal vorkommt, daß wir alle Kennzahlen auf KOH beziehen,

$$\frac{\text{Kennzahl A} \cdot \text{Gewicht der ganzen Substanz}}{56104} = \text{Mole A in der ganzen Substanz.} \quad (10)$$

Teilt sich nun ein solches Gemisch beim Aufarbeitungsgang in Anteile x, y und z, für die

$$X + Y + Z = 100 \quad (11)$$

gilt, so ist leicht einzusehen, daß auch gilt

$$100 \cdot \text{Kennzahl A am Gemisch} = \text{Kennzahl A am Teil x} \cdot X + \text{Kennzahl A am Teil y} \cdot Y + \text{Kennzahl A am Teil z} \cdot Z. \quad (12)$$

Diese Beziehung (12) muß erfüllt sein, wenn entweder durch chemische Reaktionen oder unkontrollierte Materialverluste die durch A erfaßten funktionellen Gruppen nicht vermehrt oder vermindert wurden. Natürlich läßt sich eine solche Beziehung auch auf Kennzahlen B erweitern, die mit A in einem stöchiometrischen Zusammenhang stehen. Stellt man also z. B. eine Bilanz der OH-Gruppen mit der OHZ auf, so muß man bei Anwesenheit echter Ester im Ausgangsgemisch für die Bilanzbildung der Verseifung die OHZ um die VZ erhöhen.

Sehr einfach gestaltet sich bei einer solchen Bilanz die Prüfung, ob auftretende Differenzen in der Bilanz auf präparative Verluste zurückgehen, wenn man sich an (10) erinnert. Der präparative Verlust liegt ja in der Regel als Gewichts-differenz

$$V = 100 - (X + Y + Z) \quad (13)$$

vor, während die ihm zuzuordnende Kennzahl rechnerisch aus der Bilanz der Kennzahl über den Trennungsgang anfällt. Dann gilt mit (10)

$$\bar{m}_v = \frac{56104}{\text{Kennzahl an } V}$$

Aus dem dabei erhaltenen Wert von \bar{m} kann in der Regel hinreichend genau erkannt werden, ob solche Verhältnisse überhaupt eintreten können. Wir geben hierzu ein Beispiel

$$\begin{aligned} \text{OHZ}_G &= 30, \\ \text{EZ}_G &= 50, \\ \text{OHZ}_S &= 75, \\ \text{OHZ}_U &= 20, \\ \text{FSP}_G &= 30, \\ \text{UVP}_G &= 69, \end{aligned}$$

$$100 \cdot (\text{OHZ}_G + \text{EZ}_G) = \text{FSP}_G \cdot \text{OHZ}_S + \text{UVP}_G \cdot \text{OHZ}_U + \text{Differenz} \\ 8000 = 3630 + \text{Differenz},$$

Differenz an OHZ-Äquivalenten in 100 g = 4370,

Stofflicher Verlust = $100 - (\text{UVP}_G + \text{FSP}_G) = 1\%$.

$\frac{4370}{1}$ = Kennzahlen am Verlust,

\bar{m} Verlust = 12,8.

Bedenkt man insbesondere, daß es sich dabei um eine Substanz mit Hydroxylgruppen handeln muß, so wird dieser Wert um so unrichtiger. Die für die durchgeführte Rechnung angenommenen Voraussetzungen sind hier also nicht erfüllt. Insbesondere bei diesem Beispiel gilt also, daß in den Paraffinoxydaten keine echten Ester oder Laktone vorliegen, bei deren Verseifung OH-Äquivalente entstehen. Wir nehmen bekanntlich¹⁰⁾ β -Ketosäuregruppierungen an, die bei der Verseifung 2 Carboxyl-äquivalente ergeben.

Wir werden in den folgenden Mitteilungen noch analoge Beispiele bringen.

2.32 Fehlergrenzen

Es bedarf wohl nur noch des kurzen Hinweises, daß solche Betrachtungen nur dann auf das Reaktionsgeschehen ausgewertet werden können, wenn über die Aussagegüte der betreffenden Kennzahl hinreichende Klarheit besteht. Ergänzend zu den oben schon angegebenen durchschnittlichen Fehlergrößen kann hier nochmals gesagt werden, daß bei einiger Übung mit unseren Methoden die genannte Schwankung bis zu einem absoluten Werte der Kennzahl von 10 eingehalten werden kann. Unterhalb dieser Größe wachsen die Fehler prozentual. So kann man eine SZ um 100 gut mit einer Abweichung von $\pm 0,2$ bis 0,4 bestimmen, eine SZ um 1 in schwierigen Fällen aber auch nur mit einer Abweichung von $\pm 0,5$.

In unseren rechnerischen Beziehungen kombinieren wir nur Kennzahlen, die mit solchen unterschiedlichen Unsicherheiten behaftet sind. Dabei gilt natürlich das Fehlerfortpflanzungsgesetz in vollem Umfange. Z. B. kann (2) bzw. (5) in der Form

$$\bar{m} = \frac{561,04 (100 - \text{UVP})}{\text{SZ}}$$

zu Ergebnissen mit großen Fehlern führen, wenn UVP nahe an 100 und SZ sehr klein ist. Der Quotient aus solchen Zahlen mit großen prozentualen Fehlern ist dann natürlich entsprechend unsicher.

¹⁰⁾ J. prakt. Chem. **1**, 337 (1955).

Solche Fälle sind an sich selten. Jedoch wurde selbstverständlich ständig beachtet, daß dann, z. B. durch chromatographische Anreicherung der Substanz, die für die Kennzahl charakteristische Säure angereichert werden muß, wenn man die Kennzahl für unsere Betrachtungen brauchbar machen will.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1956.