

Zur Frage der Reinigung des Glycerins von flüchtigen Fettsäuren und ihren Estern

Von

Anton Kailan und Roman Obogi

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1924)

Bei der in der Technik üblichen Methode der Glycerindestillation im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf läßt sich bekanntlich Glycerin niemals vollständig von flüchtigen Fettsäuren und ihren Estern befreien. Wohl wird dabei ein mehr oder weniger großer Teil dieser Verunreinigungen abgeblasen, beziehungsweise erst in den hinter der Wasserkühlung angebrachten Vorlagen gleichzeitig mit sehr stark wasserhaltigem Glycerin kondensiert, aber immerhin gelangt auch ein Teil in die ersten zwei bis drei Vorlagen, in denen sich nach genügender Erwärmung der nur durch Luft gekühlten metallenen Verbindungsrohre nahezu absolutes Glycerin kondensiert. Auch dann, wenn diese Vorlagen von dem zu Beginn der Destillation sich hier ansammelnden verdünnteren Glycerin sorgfältig gereinigt werden, ist das auch im weiteren Verlaufe der Destillation hier erhaltene Glycerin, wenn ein fettsäurereicheres Produkt destilliert wird, niemals frei von diesen die Qualität stark beeinträchtigenden Verunreinigungen. Auch Alkalizusatz führt hier nicht zum Ziele, offenbar wegen der eintretenden weitgehenden Hydrolyse, beziehungsweise Glycerinolyse der entstandenen Seifen.

Da indessen quantitative Versuche, ob durch solchen Alkalizusatz sich nicht wenigstens eine Verbesserung der erhaltenen Destillate erzielen ließe, bisher nicht vorlagen, ebensowenig wie Angaben darüber, welche Ergebnisse man erhält, wenn man möglichst wasserfreies Glycerin nicht mit überhitztem Wasserdampf, sondern im Wasserstoffstrom destilliert, wurden die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt, bei denen mit gewogenen Mengen Buttersäure versetztes Glycerin ohne Alkalizusatz, ferner mit der berechneten und mit dem Dreifachen der berechneten Alkalimenge im Vakuum einerseits mit überhitztem Wasserdampf, andererseits im Wasserstoffstrom destilliert wurde.

Versuchsordnung.

Der Wasserdampf wurde in einem mit einem T-Rohr verschlossenen Kupferkolben entwickelt. Jede der beiden Öffnungen des horizontalen Stückes des T-Rohres war mit Vakuumschlauch und Quetschhahn versehen, um den Dampfzutritt regulieren zu können.

Vom T-Rohr gelangte der Dampf in ein spiralförmig gewundenes enges Glasrohr, das sich in einem auf 180 bis 200° erhitzten Blechkasten befand, sodann in ein horizontales gerades Glasrohr, das in einem mit einem Bunsenbrenner erhitzten Schamottrohr steckte und trat schließlich durch ein mit Quetschhahn versehenes kurzes Stück Vakuumschlauch in ein Kapillarrohr, das bis auf den Boden des als Destillationsgefäß dienenden, etwa 300 cm^3 fassenden Claisenkolbens ragte.

Bei den Destillationen mit überhitztem Wasserstoff wurde dieser in einem Kipp'schen Apparat entwickelt, mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet und durch ein mit Quetschhahn versehenes Stück Vakuumschlauch in ein enges, dickwandiges, spiralförmig gewundenes Glasrohr geleitet, das in seiner Verlängerung rechtwinkelig nach unten abgebogen und zu einer feinen, auf den Boden des Claisenkolbens reichenden Spitze ausgezogen war. Der spiralförmige Teil der Röhre befand sich in einem auf 230 bis 240° erhitzten Luftbade. Auch der Claisenkolben wurde im Luftbade erhitzt. Das etwa 30 cm lange Kondensationsrohr dieses Kolbens war durch einen Vorstoß mit einem als 1. Vorlage dienenden Rundkolben verbunden, der sich in einem siedenden Wasserbade befand und mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung reichte der erwähnte Vorstoß, durch die andere das abgebogene Kondensationsrohr eines kurzen Liebigkühlers, das durch einen Vorstoß mit einem als 2. Vorlage dienenden Rundkolben in Verbindung stand, der dann mit der Druckflasche und der Pumpe verbunden war.

Bei einem Druck von 12 bis 14 mm Quecksilber und einer Temperatur von 174 bis 176° betrug die Destillationsdauer $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Stunden gegenüber 10 bis 20 Stunden bei 50 bis 70 mm Druck und etwa 190° in der Technik.

Nach Beendigung der Destillation wurden sowohl vom Inhalte der beiden Vorlagen (s. auch vom Rückstande Säurezahl (S.-Z.) und Verseifungszahl (V.-Z.)), vom Destillat überdies noch das spezifische Gewicht $\left(d_{\frac{15^\circ}{4^\circ}}\right)$ bestimmt und aus letzterem der Glycerin-gehalt in Gewichtsprozenten ($\% G$) nach den Angaben von Gerlach¹ berechnet.

Für die Versuche wurde der bei 163° und 743 mm Druck übergehende Anteil Kahlbaum'scher »reinsten« synthetischer norm. Butter-säure verwendet, von der 0·2048 g 30·60 cm^3 einer 0·07597 norm. Baryt-lauge (ber. 30·69 cm^3) zur Neutralisierung erforderten.

Das bei den Destillationen mit überhitztem Wasserdampf verwendete Glycerin war käufliches »chemisch reines« von 28° Bé, das die Dichte $d_{\frac{15^\circ}{4^\circ}} = 1·2273$ zeigte, entsprechend 85·7% Glycerin.

¹ Z. S. anal. Ch. 24, 110.

Die nach den Bestimmungen der Verseifungszahlen bei diesen Versuchen erhaltenen Glycerinrückstände wurden auf dem Wasserbade im Vakuum konzentriert und sodann mit überhitztem Wasserdampf gleichfalls im Vakuum destilliert. So wurde ein Glycerin von der Dichte $d_{\frac{15^\circ}{4^\circ}} = 1.2630$ entsprechend 99.6 Gewichtsprozenten erhalten, das dann zu den Destillationen im Wasserstoffstrom verwendet wurde.

Bei den Versuchen, wo mit Buttersäure versetztes Glycerin destilliert wurde, betrug der Gehalt an ersterer etwa 0.20% und wurde durch Titration der so erhaltenen glyzerinischen Buttersäure mit 0.07061 norm. Barytlauge kontrolliert. Die daraus unter Berücksichtigung des ursprünglichen Säuregehaltes des verwendeten Glycerins berechnete Menge Buttersäure stimmt bis auf 2 bis 3 Milligramm mit der tatsächlich eingewogenen überein; sie ist in den nachstehenden Tabellen bei den Versuchen ohne Alkalizusatz unter *B* in Milligramm angegeben. Bei den Versuchen mit Alkalizusatz sind hier dagegen die eingewogenen Mengen angeführt. Die verwendete Natronlauge war 5.1 norm. Diese hohe Konzentration wurde gewählt, da es namentlich bei den Destillationen im Wasserstoffstrom erwünscht war, den Wassergehalt möglichst niedrig zu halten. Die in den Tabellen unter NaOH übersch. angeführten Zahlen geben die Milligramme überschüssigen Ätznatrons an, die sich auf Grund der Titration einer Probe des bereits mit Buttersäure und Lauge versetzten Glycerins mit 0.09654 norm. Salzsäure und Phenolphthalein ergaben. Diese Mengen, vermehrt um die der eingewogenen Buttersäure äquivalenten Milligramme, geben die in der Rubrik NaOH zug. angeführten Zahlen.

Bei den Versuchen über die Destillationen mit Wasserdämpfen (Tab. I) beziehen sich in jeder Nummer die Angaben in der ersten, beziehungsweise vierten Horizontalreihe auf den Inhalt des Claisenkolbens vor, beziehungsweise nach der Destillation, die Angaben in der zweiten, beziehungsweise dritten Horizontalreihe auf den Inhalt der ersten, beziehungsweise zweiten Vorlage. Bei den Versuchen über die Destillation im Wasserstoffstrom, wo kein Kondensat in der zweiten Vorlage erhalten wurde, beziehen sich die erste und die dritte Horizontalreihe auf den Inhalt des Claisenkolbens, die zweite auf den der ersten Vorlage.

Die bei den Versuchen mit Alkalizusatz in den jeweilig ersten Horizontalreihen angeführten Säure- und Verseifungszahlen, sind jene, die das verwendete Glycerin ohne Alkalizusatz gezeigt hätte. Die Verseifungszahlen, die sich auf den Rückstand — vierte, beziehungsweise dritte Horizontalreihe — bei den Versuchen mit Alkalizusatz beziehen, sind aus den Differenzen zwischen den ursprünglich vorhandenen Gesamtalkalimengen und den nach der Destillation noch vorhandenen Mengen an freiem Alkali ermittelt und daher naturgemäß höchst unsicher.

Versuchsreihen.

Tabelle I.

Destillationen mit überhitztem Wasserdampf.

Nr.	G.	B.	NaOH		$d_{4^{\circ}}^{15^{\circ}}$	$0/10$ G.	S.-Z.	V.-Z.	$0/10$ S.	$0/10$ E.
			zug. übersch.							
1	48·30	—	—	—	1·2273	85·7	0·039	0·448	100	100
	40·28	—	—	—	1·2630	99·6	0·037	0·355	79	65
	4·68	—	—	—	1·0001	—	—	0·246	5·3	
	2·0	—	—	—	—	—	—	0·75	7·0	
2	48·10	—	—	—	1·2273	85·7	0·039	0·448	100	100
	38·56	—	—	—	1·2632	99·7	0·036	0·354	74	62
	4·71	—	—	—	1·0003	—	—	0·286	6·3	
	2·1	—	—	—	—	—	—	0·76	7·4	
3	41·70	72·6	—	—	1·2273	85·7	1·148	1·556	100	100
	34·52	—	—	—	1·2632	99·7	0·091	0·435	6·6	70
	4·44	—	—	—	1·0002	—	7·407	7·673	69	7·1
	1·0	—	—	—	—	—	0·396	3·05	0·8	16
4	42·30	74·1	—	—	1·2273	85·7	1·155	1·551	100	100
	33·12	—	—	—	1·2632	99·7	0·086	0·431	5·8	68
	4·62	—	—	—	1·0001	—	7·180	7·462	68	7·8
	2·0	—	—	—	—	—	0·238	1·57	1·0	16
5	42·28	79·3	49·7	14·0	1·2273	85·7	1·234	1·643	100	100
	34·98	—	—	—	1·2632	99·7	0·086	0·930	5·8	171
	6·57	—	—	—	1·0001	—	0·109	0·428	1·4	12
	1·0	—	—	31·8	—	—	—	25·1	36	
6	43·90	76·5	51·2	16·8	1·2273	85·7	1·149	1·558	100	100
	36·72	—	—	—	0·2633	99·7	0·089	0·965	6·5	180
	6·36	—	—	—	—	—	0·137	0·436	1·7	11
	1·5	—	—	46·2	—	—	—	4·7	10	
7	40·90	85·0	104·1	65·8	1·2273	85·7	1·363	1·772	100	100
	33·57	—	—	—	1·2630	99·6	0·097	0·961	4·8	174
	6·52	—	—	—	1·0003	—	0·074	0·352	0·7	11
	2·0	—	—	96·0	—	—	—	5·7	16	
8	41·50	83·8	117·7	80·0	1·2273	85·7	1·326	1·735	100	100
	32·21	—	—	—	1·2633	99·7	0·080	0·974	4·7	170
	6·28	—	—	—	1·0002	—	0·063	0·333	0·7	10
	1·5	—	—	93·0	—	—	—	23·1	48	

Tabelle II.
Destillationen im Wasserstoffstrom.

Nr.	G.	B.	NaOH zug. übersch.	$d_{4^{\circ}}^{15^{\circ}}$	% G.	S.-Z.	V.-Z.	% S.	% E.	
1	44.50	—	—	—	1.2630	99.6	0.044	0.695	100	100
	41.61	—	—	—	1.2640	100.0	0.023	0.382	49	52
	1.0	—	—	—	—	—	—	3.6	12	
2	46.50	—	—	—	1.2630	99.6	0.044	0.695	100	100
	42.57	—	—	—	1.2638	99.9	0.023	0.389	48	51
	1.5	—	—	—	—	—	—	2.5	12	
3	46.30	77.6	—	—	1.2630	99.6	1.111	1.716	100	100
	41.80	—	—	—	1.2638	99.9	0.075	0.439	6.1	54
	1.5	—	—	—	—	—	1.61	2.40	5	4
4	46.67	94.9	—	—	1.2630	99.6	1.340	1.936	100	100
	40.24	—	—	—	1.2640	100.0	0.122	0.467	8	50
	3.0	—	—	—	—	—	1.04	1.41	5	4
5	41.50	94.5	50.9	8.4	1.2630	99.6	1.495	2.146	100	100
	38.78	—	—	—	1.2640	100.0	0.118	0.874	7.4	109
	2.0	—	—	42.7	—	—	—	5.7	13	
6	44.09	72.3	50.4	17.9	1.2630	99.6	1.089	1.740	100	100
	41.42	—	—	—	1.2639	100.0	0.069	0.764	6	114
	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	45.80	76.4	112.4	78.0	1.2630	99.6	1.107	1.758	100	100
	39.90	—	—	—	1.2637	99.9	0.058	0.804	4.5	100
	2.7	—	—	95.0	—	—	—	9.0	30	
8	46.98	81.9	127.9	91.0	1.2630	99.6	1.155	1.806	100	100
	43.77	—	—	—	1.2638	99.9	0.071	0.784	5.7	102
	2.0	—	—	110.5	—	—	—	12.2	29	

Bei den Versuchen mit Zusätzen beziehen sich die Angaben über die Dichte und den Prozentgehalt in den ersten Horizontalreihen nicht auf die durch diese Zusätze erhaltenen Lösungen, sondern auf das ursprüngliche Glycerin. Schließlich sind unter % S. und % E. die Gewichtsprozent Säure und Ester angeführt, die sich von der ursprünglich vorhandenen Gesamtmenge nach der Destillation in den beiden Vorlagen sowie im Rückstande befanden und unter G. das Gewicht des Inhaltes des Claisenkolbens vor und

nach der Destillation in Gramm sowie das Gewicht des Inhaltes der ersten, beziehungsweise der zweiten Vorlage.

Aus obigen Tabellen geht hervor, daß man durch Zusatz von Alkali, sei es der äquivalenten, sei es einer überschüssigen Menge, den Säuregehalt des ersten Vorlageninhalts nicht oder nicht wesentlich herabzudrücken vermag. Vergleicht man nur die Versuche, wo Buttersäure zugesetzt worden war (Nr. 3 bis 8), so sind bei der Wasserdampfdestillation von der ursprünglich vorhandenen Gesamtsäuremenge ohne Zusatz von Natronlauge etwa 6 bis 7%, mit der äquivalenten Alkalimenge 6% und mit dreifachem Überschuß an letzterer etwa 5% im Kondensat der ersten Vorlage enthalten und die entsprechenden Zahlen für die Destillationen im Wasserstoffstrom sind praktisch dieselben, nämlich 6 bis 8, 6 bis 7 und 4½ bis 6%.

Auch wenn man nicht die Gesamtsäuremengen, sondern die Säure und Verseifungszahlen betrachtet, ergibt sich weder durch den Alkalizusatz noch durch den Ersatz des Wasserdampfes durch Wasserstoff eine merkliche Verbesserung des in der ersten Vorlage erhaltenen Destillates.

Dies läßt nachstehende Zusammenstellung der Mittelwerte der Parallelversuche erkennen, worin sich A auf das zu destillierende Produkt, V_1 auf den Inhalt der ersten Vorlage bezieht:

Destilliert im	S.-Z.	V.-Z.	S.-Z.	V.-Z.	1 NaOH		3 NaOH	
					S.-Z.	V.-Z.	S.-Z.	V.-Z.
A } V ₁ } Wasserdampf	0·039	0·448	1·152	1·554	1·192	1·600	1·354	1·753
	0·037	0·335	0·088	0·433	0·088	0·948	0·089	0·968
A } V ₁ } Wasserstoff	0·044	0·695	1·226	1·826	1·292	1·943	1·131	1·830
	0·023	0·386	0·099	0·453	0·094	0·819	0·065	0·794

Gegenüber der Wasserdampfdestillation bewirkt die Wasserstoffdestillation nur bei der Destillation von bereits nahezu säurefreiem Glycerin eine relativ stärkere Verringerung des Säuregehaltes des Destillates in der ersten Vorlage, was zweifellos auf die praktisch vollständige Vermeidung der Verseifung der vorhandenen Ester infolge der allzu geringen Wassermengen bei der Destillation von 99·7 procentigem Glycerin im Wasserstoffstrom zurückzuführen ist.

Vom vorhandenen Ester finden sich in der ersten Vorlage, wenn kein Alkali zugesetzt wurde, bei der Destillation mit Wasserdampf 60 bis 70%, bei der mit Wasserstoff 50 bis 54%. Wurde jedoch Alkali zugesetzt, so erhält man auffallenderweise in der ersten Vorlage nicht nur relativ, sondern sogar absolut mehr Ester als in dem verwendeten Glycerin vor der Destillation überhaupt vorhanden gewesen war und zwar sind diese Überschüsse bei der Destillation mit Wasserdampf viel größer als bei der im Wasser-

stoffstrom, nämlich 70 bis 80% gegen 0 bis 14%, Vergrößerung des Alkalizusatzes bewirkt dagegen keine Vergrößerung der Esterzahlen im Destillate.

Da die Selbstveresterung der durch Hydrolyse frei gewordenen Buttersäure im Claisenkolben bei etwa 176° und erst recht die der freien Buttersäure im Dampfraum oder in der auf 100° erwärmten ersten Vorlage während der hier in Betracht kommenden Zeit nach den eigenen Versuchen über die Selbstveresterung der Buttersäure in Glycerin bei 183° noch gänzlich zu vernachlässigen ist, bleibt zur Erklärung der auffallenden Vermehrung der Estermenge durch den Alkalizusatz nur die Annahme einer sehr viel rascher als die Selbstveresterung vor sich gehenden Esterbildung durch Glycerinolyse des buttersauren Natriums.

Da der Siedepunkt des Monobutyrins bei dem herrschenden Drucke von 12 bis 14 *mm* um etwa 15° tiefer¹ liegt als der des Glycerins, so konnte der einmal entstandene Ester zum größten Teile der Wiederverseifung entgehen.

Wie erwähnt, sind die Esterüberschüsse bei der Destillation von wasserreicherem Glycerin im Wasserdampf viel größer als bei der von nahezu absolutem Glycerin im Wasserstoffstrom. Es muß daher die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Glycerin und Natriumbutyrat durch Vergrößerung des Wassergehaltes wenigstens noch bis zu 15 Gewichtsprozenten erhöht werden.

Im Gegensatze zu dem Inhalt der ersten Vorlage erfährt der der zweiten durch den Alkalizusatz eine sehr starke Verminderung des Säuregehaltes, denn die absoluten Säuremengen sinken von nahezu 70% auf etwa 1½% der ursprünglich vorhandenen, die Säurezahlen von mehr als 7 auf etwa 0·1 bei Zusatz der äquivalenten Alkalimenge.

Verdreifachung der letzteren vermindert diese Zahlen noch etwa auf die Hälfte. Die Estermengen in dieser Vorlage erfahren dagegen durch den Alkalizusatz eine kleine Erhöhung. Da indessen unter den Versuchsbedingungen in der zweiten Vorlage sich fast gar kein Glycerin mehr kondensiert, spielt diese bedeutende Herabdrückung des Säuregehaltes durch den Alkalizusatz keine Rolle.

Die Gesamtmenge der als freie und veresterte sowie in Form ihrer Natriumsalze zurückgehaltenen Säure wird selbst durch Zusatz des dreifachen der berechneten Menge Natronlauge nur verdoppelt bis verdreifacht und erreicht auch bei dreifachem Alkaliüberschuß niemals die Hälfte der ursprünglich vorhandenen, ein Beweis, daß die Hydrolyse, beziehungsweise Glycerinolyse eine sehr weitgehende ist.

¹ Guth, Zeitschr. für Biologie, 44, 93, gibt den Siedepunkt des α -Monobutyrins bei 16 *mm* mit 160 bis 163° an (Zit. n. Beilsteins Hdb. d. org. Ch. 4. A., 1920, II, 273).

Zusammenfassung.

Weder bei der Vakuumdestillation mit überhitztem Wasserdampf noch bei der im Wasserstoffstrom ist nach Zusatz der äquivalenten oder einer überschüssigen Menge Natronlauge zu einem mit 0·2% Buttersäure versetzten, ursprünglich die Säurezahl 0·04 aufweisenden Glycerin in der praktisch alles übergegangene Glycerin enthaltenden ersten Vorlage die Säurezahl kleiner als 0·07 bis 0·09, welche Werte auch ohne Alkalizusatz erhalten werden. Letzterer ist somit nicht imstande, die Säurezahl des Destillates herabzudrücken und da er besonders bei der Wasserdampfdestillation eine bedeutende Erhöhung des Estergehaltes sogar über die Menge des ursprünglich vorhandenen bewirkt, so ist er unter den Versuchsbedingungen schädlich.

Diese durch den Alkalizusatz bedingte Vermehrung der Esterzahl im Destillate wird mit der Annahme einer durch Wasserzusatz beschleunigten Esterbildung durch Glycerinolyse des Natriumbutyrates erklärt.

Im Rückstande bleibt in keinem Falle mehr als die Hälfte der ursprünglich frei oder verestert gewesenen Fettsäure als Natriumsalz zurück.
