

Die Einwirkung von Glimmentladungen auf freie Fettsäuren und ihre Glyceride

(nach gemeinsam mit Dr. Vogel ausgeführten Versuchen).

Von Dr. EGON EICHWALD, Hamburg.

Mitteilung aus dem wissenschaftl. Lab. der Ölwerke Stern-Sonneborn, Hamburg.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung am 9. Juni in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

(Eingeg. 17.6. 1922.)

Die früheren Versuche über die Einwirkung von Glimmentladungen auf organische Verbindungen liegen einige Jahrzehnte zurück. Die ersten dieser Arbeiten sind von Berthelot ausgeführt worden, dann beschäftigte sich um 1900 hauptsächlich der Belgier de Hemptinne mit diesem Gebiete. Beide Forscher haben die Einwirkung der Glimmentladungen auf einfach gebaute Stoffe, wie niedere Alkohole, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen, Acetylen und ähnliche Stoffe untersucht und im wesentlichen festgestellt, daß vollkommen Zertrümmerung der Moleküle, verbunden mit Polymerisationen zu hochmolekularen Stoffen die Hauptwirkungen sind. De Hemptinne hat dann auch das Verhalten von Ölen untersucht und das Entstehen hochmolekularer Stoffe aus ihnen festgestellt, ohne jedoch einen klaren Einblick in den Mechanismus der stattfindenden Reaktionen zu gewinnen. Auf Grund dieser Arbeiten wurden von de Hemptinne Patente ausgearbeitet zur Erzeugung hochviscoser Schmieröle aus fetten und mineralischen Ölen. In einer unserer Zweigfabriken in Potschappel bei Dresden wird zurzeit nach dem de Hemptinneschen Verfahren in großen Mengen Voltolöl — wie diese polymerisierten Öle genannt werden — hergestellt, Öle, die sich als hervorragende Schmiermittel ihrer flachen Viskositätskurve wegen einführen. Im Anschluß und im weiteren Ausbau dieser Fabrikation habe ich nun gemeinsam mit Herrn Dr. Vogel, dem Leiter unseres physikalischen Laboratoriums, der die physikalischen Versuchsmethoden ausgearbeitet hat, ein genaues Studium der sich bei der Einwirkung der Glimmentladungen abspielenden Vorgänge aufgenommen und dabei Resultate erzielt, von denen ich, soweit es die Interessen unseres Konzerns zulassen, einiges mitteilen möchte.

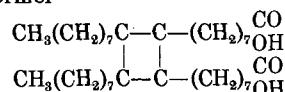
Zunächst scheint es sicher, und hiervon geht auch de Hemptinne aus, daß bei der Einwirkung der Glimmentladungen die ungesättigten Gruppen der in Reaktion tretenden Moleküle die entscheidende Rolle spielen. Am nächsten liegt es anzunehmen, daß die ungesättigten Gruppen untereinander reagieren. Dafür spricht auch zunächst ein ziemlich schnelles Abfallen der Jodzahlen, wie es z. B. die Tabelle 1 zeigt. Bei näherem Studium ergab sich jedoch eine

Tabelle 1.

Reine Ölsäure mit Glimmentladungen behandelt.

Stundenzahl der Einwirkung	Jodzahl	Mol.-Gew.	Mol.-Gew.-Erhöhung pro Einheit der Jodzahl
2	90,2	525	6,3
4	80,6	588,3	11,6
6	76,1	640	10,6
8	70,8	696	21,6
10	66,7	785	13,3
12	60,75	865	23,3
14	59,47	893	Stearinsäure 13,40
22	51,3	1250	43,5

andere Anschauung. Falls die ungesättigten Gruppen untereinander in Reaktion treten, so müßte sich z. B. aus Ölsäure eine Säure der in nebenstehender Formel



dargestellten Konstitution bilden, die ein Derivat des Tetramethylens darstellt. Wir haben nun mit reinster Ölsäure die Einwirkung der Glimmentladungen studiert und die entstandenen Produkte aufgearbeitet. Sie sehen hier eine Serie derartig forschreitend voltolierte Ölsäuren. Die ersten Produkte zeigen erst geringe Ausscheidungen von festen Säuren, allmählich aber bilden sich mehr und mehr dieser Stoffe. Die letzten praktisch erhältlichen Produkte aus Ölsäure haben im allgemeinen Jodzahlen von 40—44. Diese Versuche wurden, was besonders wichtig zu betonen ist, nicht nur in Wasserstoffatmosphäre, sondern auch in atmosphärischer Luft und in Stickstoff ausgeführt. Die vermutete Säure des Tetramethylens war aber trotz eifrigem Suchens nicht zu finden, vielmehr ergab sich zu unserer Überraschung, daß sich erhebliche Mengen Stearinsäure gebildet hatten. Durch wiederholtes Umkristallisieren des erhaltenen Voltol-

produktes aus Alkohol läßt sich reine Stearinsäure vom Schmelzpunkt 69° isolieren. Im ganzen waren bis zu 11% Stearinsäure aus dem Produkt in dieser Weise zu gewinnen, während die angewandte Ölsäure unter diesen Bedingungen überhaupt keine Stearinsäure aufwies. Sie sehen hier zwei derartige Präparate, das eine nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol gewonnen, das andere ein reines Produkt nach dreimaligem Umkristallisieren. Säurezahl, Molekulargewicht und Mischschmelzpunkt bestätigen das Vorhandensein von reiner Stearinsäure. Wie gesagt, wurde die Stearinsäure auch im Wasserstoffstrom erhalten. Durch Analyse wurde ein Gehalt bis zu 15% Stearinsäure festgestellt. Die Analyse wurde nach der Farnsteinerschen Methode der Extraktion der Bleisalze mit Benzol ausgeführt.

Auf Grund dieses Befundes ist nun die einfache Theorie der Absättigung der Doppelbindungen unter dem Einfluß von Glimmentladungen nicht mehr ausreichend. Auch das Verhalten der Mineralöle läßt schon Bedenken dagegen aufkommen, da selbst solche Öle, die frei von ungesättigten Gruppen sind, unter dem Einfluß der Entladungen sich polymerisieren. Es liegt deshalb nahe, einer von Nernst angeregten Theorie zu folgen und die Einwirkung der Glimmentladungen auf den Stoff der Gasmoleküle zurückzuführen. Diese prallen mit großer Energie auf die Ölsäuremoleküle auf und schleudern daraus Wasserstoff ab. Dieser abgeschleuderte Wasserstoff, der natürlich hoch reaktionsfähig ist, trifft sofort an die ungesättigten Gruppen eines zweiten Ölsäuremoleküls, indem er damit Stearinsäure bildet. Dasjenige Molekül aber, aus welchem der Wasserstoff abgeschleudert wurde, ist nun stärker ungesättigt als vorher und wird demnach sofort mit einem weiteren Molekül unter Bildung hochmolekularer Polymerisationsprodukte — die wir der Bequemlichkeit wegen Voltolsäuren nennen — reagieren.

Durch diese Feststellung, daß sich aus Ölsäure auch im Stickstoffstrom Stearinsäure bildet, wird es nun verständlich, weshalb es ausgeschlossen ist, selbst beim Arbeiten im Wasserstoffstrom hohe Ausbeuten an Stearinsäure zu erzielen. Infolge der Abspaltung des Wasserstoffs durch den Ionenstoß müssen notwendig Spaltstücke entstehen, die sich polymerisieren und der Hydrierung entzogen werden. Je intensiver freilich der Wasserstoff mit der den Glimmentladungen ausgesetzten Ölsäure in Berührung gebracht wird, um so mehr wird eine direkte Hydrierung durch aktivierte Wasserstoff neben der Ionenstoßreaktion herlaufen, weshalb de Hemptinne auch das Durchschaufeln der Öle im Wasserstoffstrom vorschreibt. Indessen ist, zumal bei den geringen Mengen Wasserstoff, die bei den im Vakuum stattfindenden Glimmentladungen praktisch in Betracht kommen, ein wirksames Zurückdrängen der Ionenstoßreaktion von vornherein unmöglich.

Beschäftigen wir uns noch einen Augenblick mit den entstehenden Polymerisationsprodukten, den Voltolölsäuren. Ich sage Ihnen schon, daß sie ihrer flachen Viskositätskurve wegen hervorragende Eignung zu Schmierzwecken besitzen. Die entstehenden Produkte haben Molekulargewichte, die zwischen 1200 und 4000 schwanken. Wenn man ein hochvoltoliertes Produkt aber mit Alkohol behandelt und einige Zeit stehen läßt, so setzt sich daraus eine geringe Menge eines Öles ab, das noch wesentlich höher molekular ist und in Benzol ein Molekulargewicht von etwa 6000 zeigt. Schließlich als letzte Stufe der Polymerisation bilden sich die sogenannten Fische, gallertartige, in allen Lösungsmitteln unlösliche Produkte.

Wir müssen uns nun ein detailliertes Bild des Voltolvorganges bei freier Ölsäure entwerfen. Die Anwesenheit von Doppelbindungen ist aus zwei Gründen von Bedeutung: Einmal, damit reaktionsfähige Gruppen zugegen sind, und zweitens, um Gruppen zu haben, die imstande sind, Wasserstoff aufzunehmen, gleichsam als Akzeptoren für den abgespaltenen Wasserstoff zu dienen. Ich spreche kurz von der Akzeptorentheorie, einer Auffassung, die in Analogie zu Fermenttheorien gebildet ist. Zunächst wird natürlich ein starkes Abfallen der Jodzahlen eintreten, verbunden mit einer energischen Bildung von Stearinsäure. Da wir uns noch im Gebiet der niederen Moleküle befinden, so wird zunächst das Molekulargewicht verhältnismäßig gering ansteigen. Später, wenn schon ein erhebliches Quantum polymerisierter Stoffe erzielt ist, werden andere Verhältnisse herrschen.

Tabelle 2.

Zahl der Stunden	Zähigkeitsfaktor bei 60°	Jodzahl	Molekulargewicht	Änderung des Molek.-Gew. pro Einheit der Jodzahl	Stearinsäure %
2	12	76,54	658	8,9	1,70
6	24	63,4	817	12,1	6,01
10	71,3	50,7	1090	21,5	11,44
14	210	38,4	1975	71,9	16,4

Die Jodzahlen fallen dann nur langsam ab, die Molekulargewichte dagegen steigen sehr stark, und die Stearinsäurebildung ist nahezu ganz

beendet, da keine freie Ölsäure mehr vorhanden ist, um als Akzeptor zu dienen. Wie sie sehen, ist durch die Tabelle 2 dieses Verhalten bestätigt. Pro Einheit der sinkenden Jodzahl beträgt die Zunahme des Molekulargewichtes in der Anfangsphase 8,9, dann 21,5 gegen Schluß sogar 71,9. Einige Versuche haben uns sogar in den allerletzten Phasen Zunahme des Molekulargewichtes ohne nachweisbare Änderung der Jodzahlen gegeben. Nur die Stearinäurebildung folgt in der Tabelle nicht ganz der vorausgesetzten Form, da sie zu Anfang nur sehr allmählich einsetzt. Ich führe dies aber auf die mangelhafte Analysenmethode zurück. Die Stearinbestimmungen sind nach der Benzolmethode von Farnsteiner ausgeführt. Nun aber hat Farnsteiner in seiner Abhandlung stets mit mindestens etwa 10% festen Säuren gearbeitet. Es scheint mir wahrscheinlich, daß die Methode bei geringen Werten, wie sie hier in Frage kommen, versagt. Ich hoffe durch Ausarbeitung einer anderen Untersuchungsmethode, diese Lücke ausfüllen zu können. Daß aber trotzdem die geschilderte Auffassung für die Stearinäurebildung zutrifft, ergibt sich aus anderen Versuchen, so z. B. enthält ein Voltolprodukt mit der Jodzahl 51,3 13,4% Stearinäure, ein anderes mit der Jodzahl 43,7 14,1%. Es hat sich also in der letzten Phase der vierte Teil Stearinäure gebildet, wie bei gleichem Ausfall der Jodzahl in der Anfangsphase. Noch schlagender und zugleich beweisend für die Akzeptorentheorie ist ein Versuch, der wie folgt ausgeführt wurde:

Zwei Proben Ölsäure wurden bis zu gleicher Jodzahl voltolisiert. Dann wurde aus einem der Rohre (Probe 1) die Hälfte des Produktes entnommen und durch frische Ölsäure ersetzt. Nachdem diese Probe auf gleiche Jodzahl wie die erste gebracht war, wurden dann beide weiter voltolisiert. Probe 1 stieg von der Zähigkeit 63 auf die Zähigkeit 310, in der gleichen Zeit wie Probe 2 von 63 auf 153 bei 50%. Probe 1 hatte dann die Jodzahl 36,0, während Probe 2 die Jodzahl 43,0 aufwies. Dann wurde 2 durch sehr langwieriges, mehrtagiges Voltolisieren auf die gleiche Jodzahl wie 1 gebracht und in beiden Proben die Stearinäure bestimmt. Es ergab sich für Probe 2 ein Stearinäuregehalt von 14,1%, während 1 17,3% enthielt, mit anderen Worten: die frisch zugeführte Ölsäure hatte erneut als Akzeptor für den abgespaltenen Wasserstoff gedient.

Bisher haben wir uns mit der Einwirkung von Glimmentladungen auf freie Ölsäure beschäftigt. Es gilt nun die gefundenen Ergebnisse auf die Voltolisierung von Glyceriden zu übertragen. Dazu war es zunächst nötig, zu sehen, wie sich Glycerin selbst verhält. Eine nennenswerte Einwirkung war nicht festzustellen. Im Verlauf mehrerer Tage stieg die Zähigkeit nur unwesentlich. Bei dem Triolein gilt zunächst das gleiche wie bei der freien Ölsäure. Auch hier wird Stearinäure gebildet. Auch wird zunächst die Jodzahl stark, das Molekulargewicht gering verändert, später tritt das Umgekehrte ein. Es kommt aber weiter noch etwas hinzu, daß die Molekulargewichtserhöhung in der späteren Phase noch ausgesprochener macht.

Ich muß kurz auf Fragen der modernen Fettchemie eingehen, um dieses verständlich zu machen.

In einem Triolein vermögen die Ölsäuremoleküle inner- und intermolekular zu reagieren. Bei innermolekularer Reaktion tritt keine Vergrößerung des Molekulargewichtes ein, wohl aber bei intermolekularer Reaktion. In der ersten Phase der Voltolisierung ist nun die Möglichkeit der innermolekularen Reaktion recht groß. Es bestehen 6 Möglichkeiten der innermolekularen und 9 Möglichkeiten der intermolekularen Reaktion bei zwei Molekülen Triolein. Sobald nun aber ein Teil der Ölsäuregruppen reagiert hat, wird die Zahl der innermolekularen Reaktionsmöglichkeiten relativ geringer als zu Anfang, so daß also in der späteren Phase die Einwirkung und Polymerisation erheblich schneller verlaufen muß. Dies wird zunächst rein qualitativ durch die Ergebnisse der Fabrikation bestätigt. Es ist aber auch möglich, diesen Befund exakt zu kontrollieren, indem man die Glimmentladungen auf Fette einwirken läßt, die nur intermolekular zu reagieren vermögen. Zu diesem Zweck haben wir ein Dibutyro- α -monolein hergestellt, indem wir auf α -Monochlorhydrin im Wasserstoffstrom nach der Grünschen Methode Natriumoleat einwirken ließen. Das so gewonnene α -Monolein wurde dann mit der berechneten Menge Butyrylchlorid behandelt und nach der nötigen Reinigung das Dibutyro- α -monolein erhalten. Dieses Triglycerid, das nur noch eine Ölsäuregruppe im Molekül enthält, vermag offensichtlich nicht mehr intermolekular zu reagieren. Es hat eine Jodzahl von 53,4. Es wurde nun ein Gemisch von Tributyrin und Triolein hergestellt, das den gleichen Gehalt an Ölsäure aufweist wie das Dibutyrmonoolein. Beide Produkte wurden dann der Voltolisierung unterworfen. Dem gleichen Abfall der Jodzahl beim synthetischen Fett entsprach dann eine stärkere Erhöhung des Molekulargewichtes. Dibutyroolein Jodzahl: 53,4 Mol.-Gew. 515 Gemisch aus Tributyrin und Triolein . Jodzahl: 52,8 Mol.-Gew. 540

Faktor 1,67 = $\frac{863}{515}$ 604 Mol.-Gew. des Tributyrins

Nach dem Voltolisieren:

Dibutyroolein Jodzahl: 32,3 Mol.-Gew. 863 Gemisch Jodzahl: 31,6 Mol.-Gew. 669

Faktor 1,59 = $\frac{669 \times 3 - 604}{884}$ 884 Mol.-Gew. des Trioleins

Die Erhöhung des Molekulargewichtes bei gleicher Änderung der Jodzahl beim synthetischen Fett im Vergleich zum Gemisch ist zunächst recht erheblich. Es ist nun freilich in Wahrheit der Unter-

schied nicht so groß, wie es auf den ersten Blick erscheint. Man muß nämlich bedenken, daß bei dem synthetischen Produkt das ganze Produkt an der Polymerisation teilnimmt, während bei dem Gemisch nur das Triolein reagiert, das Tributyrin aber nicht an der Polymerisation teilnimmt. Deshalb ist eine Umrechnung auf polymerisierte Moleküle notwendig. Beim Dibutyroolein ist einfach 863 durch 515 zu dividieren, was den Faktor 1,67 ergibt. Beim Gemisch ist zu rechnen: $669 \times 3 - 604$ (2 Mol.-Gew. des Tributyrins) = 1408 : 884 (Mol.-Gew. des Trioleins) = 1,59.

Der Unterschied ist jetzt weniger groß als es ursprünglich schien, aber immerhin noch recht beträchtlich. Ich beabsichtige, um diese Umrechnung zu vermeiden, statt mit dem Dibutyroolein den gleichen Versuch mit Diotearomonolein zu machen, was allerdings praktisch des hohen Schmelzpunktes wegen einige Mühe machen wird.

Das hier Mitgeteilte stellt einen kleinen Teil der von uns gefundenen Resultate dar. Nachdem einmal die Ionenstoßtheorie auf Grund des Auffindens der Stearinäure sichergestellt war, war ja mit einemmal ein ganz neues Gebiet erschlossen, da es jetzt galt, festzustellen, aus welchen Molekülgruppen am leichtesten Wasserstoff abgespalten wird, ferner, ob auch andere Atome aus dem Molekülverband durch Ionenstoß zu entfernen sind. Einflüsse der Konstitution, die Gegenwart geeigneter Katalysatoren, alles dies wurde plötzlich von Interesse, indessen würde es den Rahmen, den ich für diesen Vortrag gesteckt habe, überschreiten, mehr darüber zu sagen. Vielleicht, daß ich bei späterer Gelegenheit noch das eine oder andere, das rein wissenschaftlich von Bedeutung ist, darüber mitteilen werde.

[A. 152.]

Neue Apparate.

Mikrosublimation unter verminderterem Druck.

Von A. SCHOELLER.

Mikrochemisches Laboratorium, Tübingen.

Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Untersuchung vieler Naturstoffe und bei der Prüfung chemischer Produkte auf ihre Reinheit ist die Sublimation kleiner Substanzmengen und die mikroskopische Beobachtung der dabei erhaltenen charakteristischen Sublimate¹⁾.

Durch Verminderung des Druckes wird in vielen Fällen die Sublimation erst ermöglicht, sehr häufig wird sie wesentlich erleichtert und die gewünschten Sublimate werden in kürzerer Zeit erhalten.

Ein Apparat zur Mikrosublimation unter verminderterem Druck ist von R. Eder²⁾ angegeben worden, bei dem das Sublimat an nicht leicht zugänglicher Stelle auf einem Deckgläschchen gebildet wird, auch kann die Steighöhe des Dampfes bei den einzelnen Apparaten nicht mehr geändert werden.

Bei dem für präparative Zwecke sehr geeigneten Verfahren von F. Pregl³⁾ durch Erwärmen der Substanz in einem Glasrohr im kupfernen „Regenerierungsblock“, kann das an der Rohrwand gebildete Sublimat nicht mikroskopisch untersucht werden. Durch eine einfache Änderung wird dieser Nachteil leicht vermieden, und das Sublimat direkt auf einem Objekträger erhalten, also in handlicherer und zugänglicherer Form als bei dem erwähnten Ederschen Apparat.

Gewöhnliche Objekträger werden der Länge nach in Streifen von etwa 9 mm Breite zerschnitten, die Streifen an beiden Enden vor dem Gebläse nach der gleichen Seite einige Millimeter im rechten Winkel umgebogen, sie müssen leicht in das zur Sublimation dienende, einseitig geschlossene Rohr aus gewöhnlichem Glas passen. Um ein Umkippen zu vermeiden, werden an den beiden Stellen, an denen die Ecken der einen Seite des Streifens die Wand berühren, zwei kleine Ausbuchtungen angebracht. Einführen und Herausnehmen mittels einer Pinzette werden durch eine kleine Drahtschleife oder durch ein angeschmolzenes Glasäpfchen erleichtert. Zur Sublimation wird das Rohr wagerecht in eine Stativklammer eingespannt, die Substanz durch einen Spatel eingeführt und der Streifen darüber geschoben. Das offene Ende wird mit der Pumpe verbunden, für die meisten Zwecke genügt als Verschluß ein durchbohrter Kautschukstopfen, für besondere Fälle kann ein Schliff erforderlich sein. Zum Erwärmen kann der untere Teil des Preglschen Regenerierungsblocks dienen, geeigneter ist ein besonderer Kupferblock aus einem Stück, 50 \times 30 \times 30 mm, mit eingeschraubtem Messingstab als Halter und mit einer Bohrung für das Thermometer, auf dessen oberer Fläche das Rohr aufliegt, ebenso durch Mikrobrenner geheizt⁴⁾. Die Fläche wird zweckmäßig

¹⁾ Näheres und Literaturangaben bei: H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1921, S. 28; F. Emich, Methoden der Mikrochemie, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von E. Abderhalden, Berlin-Wien 1921, Lieferung 15, S. 112.

²⁾ R. Eder, Dissertat., Zürich 1912.

³⁾ F. Pregl, Die quantitative org. Mikroanalyse, Berlin 1917, S. 181.

⁴⁾ Befestigung von Block und Brenner erfolgt am besten in der gleichen Weise wie ich es für die abgeänderte Form des Preglschen Blocks in dieser Zeitschrift 34, 587 [1921], angegeben habe. Die eine Seite des Blocks ist glatt, die gegenüberliegende mit kleinen Vertiefungen versehen, so daß er auch gut als Ersatz des Block Maquenne zu Schmelzpunktbestimmungen und zur Sublimation bei gewöhnlichem Druck dienen kann. Zum Schutz der Flächen gegen die Flamme ist er mit einem abschraubbaren Schutzbüch versehen. Der Block wird von der Firma E. Bühler, Tübingen, hergestellt.