

Ebenso unwirtschaftlich arbeiten die in der chemischen Industrie noch öfter benutzten Dampfdruckpumpen (Pulsometer). Es sind dies kolbenlose Dampfpumpen mit zwei Kammern, in welche der Dampf, durch eine Kugel gesteuert, abwechselnd eintritt und die Flüssigkeit durch ein Druckventil in das Steigrohr drückt. Derartige Pulsometer werden in chemischen Betrieben zum Fördern von Säure, Lauge und stark verunreinigten Flüssigkeiten verwendet, jedoch ist ihr Nutzeffekt äußerst schlecht. Bei gut gebauten Pulsometern ist das verbrauchte Dampfvolumen zwei- bis dreimal so groß wie die geförderte Wassermenge, und man hat je nach Größe etwa 90—60 kg Dampf pro Pferdestärke und Stunde, in gehobenem Wasser gerechnet, aufzuwenden. Würde man die Förderung durch eine Kolbenpumpe mit elektrischem Antrieb bewirken, so würde zur Erzeugung der für die gleiche Pferdestärke erforderlichen elektrischen Energie nur etwa ein Zwölftel bis ein Achtel an Dampf verbraucht werden.

Infolge ihrer niedrigen Nutzeffekte werden Luftdruck- und Dampfdruckpumpen nur in seltenen Fällen verwendet werden dürfen, dagegen wird man für Dauerbetriebe wohl ausnahmslos die wesentlich wirtschaftlicher arbeitenden Zentrifugal- oder Kolbenpumpen wählen. Diese Regel wird auch noch für die nächste Zukunft vollinhaltlich ihre Richtigkeit behalten, denn es ist nicht zu erwarten, daß auf dem Gebiete des Pumpenbaues in Kürze Vervollkommnungen von so weittragender Bedeutung erstehen, daß eine völlige Umwälzung dieser Fördertechnik eintritt. Fraglos werden noch manche wichtige Verbesserungen gefunden werden; man wird noch mehr wie bisher auf die Forderungen der verbrauchenden chemischen Industrie eingehen können und auch die Wirtschaftlichkeit der Fördervorrichtungen heben können. Alles dieses wird aber dem Anscheine nach in ziemlich bescheidenen Grenzen vor sich gehen, denn der Pumpenbau ist ein theoretisch völlig geklärtes Gebiet, auf welchem keine größeren Überraschungen zu erwarten sind.

[A. 160.]

Über die quantitative Trennung der in Fetten vorkommenden festen gesättigten von den flüssigen Fettsäuren¹⁾.

Von D. HOLDE, M. SELIM u. W. BLEYBERG.

Vorgetragen am 13. Juni 1924 auf der Rostocker Versammlung in der Fachgruppe für Fettchemie.

(Eingeg. 8.7. 1924.)

Die quantitative Trennung der in den Fetten vorkommenden festen gesättigten Säuren von den flüssigen Säuren ist bekanntlich ein altes, auch technisch, z. B. für die Stearin-Ölhärtungs- und Seifenindustrie wichtiges Problem der Fettchemie. Die Lösung desselben ist über die Ätherlöslichkeit der Bleisalze von Varrétrap, später wegen des oft langsamens Filtrierens und der dadurch bedingten spontanen Oxydation sowie des teilweisen Unlöslichwerdens der Bleisalze der flüssigen Säuren von Farnsteiner über die Benzollöslichkeit der Bleisalze, ferner über die Löslichkeit der Kali- und Ammoniumsalze in Aceton oder in wässrigem Alkohol von verschiedenen Autoren (Fachini und Dörta, Bull und Fellanger, David, Niemann u. a.) versucht worden. Alle diese Versuche geben aber nicht genügend quantitative Trennungen.

¹⁾ Ausführl. Ber. sämtl. Versuchseinzelheiten s. Z. d. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44, 277, 298 [1924].

Ein späterer Vorschlag von A. Grün und Jancko²⁾, welcher auf der schwereren Flüchtigkeit der bromierten Methylester der ungesättigten Fettsäuren im Hochvakuum im Vergleich zu dem Estern der gesättigten Säuren beruhte, befriedigte bei Trennung der festen und flüssigen Säuren von Erdnußöl im hiesigen Laboratorium nicht genügend. Bei Gegenwart von Linolsäure, welche wie in den meisten fetten Ölen auch im Erdnußöl vorhanden ist, schlagen die Verfasser selbst schon eine Vorreinigung der festen Säuren nach einem anderen Trennungsverfahren vor, weil die bromierten Linol- und Linolensäureester beim Abdestillieren des Stearinsäureesters (175° im Hochvakuum) nach ihren Wahrnehmungen leicht zerstellt werden. Das Verfahren wird hierdurch recht umständlich und nicht leicht glatt durchführbar, während es vielleicht für die Abtrennung von Eruka- und Isoölsäure, die anderweitig wegen der Schwerlöslichkeit der Salze dieser festen Säuren kaum genügend von den festen Säuren zu trennen sind, eher heranzuziehen wäre.

Bessere Resultate schien ein neueres, auch von A. Grün bevorzugtes Verfahren von Twitchell³⁾ zu geben, das auf der fraktionierten und zwar wiederholten Fällung der gesättigten Fettsäuren mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung beruht, aber bei künstlichen Mischungen von Fettsäuren überhaupt nicht erprobt ist und immerhin auch durch die wiederholten Fällungen wohl etwas umständlich wird.

Ungesättigte feste Fettsäuren, wie z. B. Isoölsäure und Erukasäure, lassen sich weder nach Twitchell noch nach einem der anderen bisher vorgeschlagenen, auf der Löslichkeit von Salzen beruhenden Verfahren genügend abtrennen. Die aus Talg von Twitchell selbst abgeschiedenen festen Fettsäuren hatten, auch nach wiederholter Ausfällung als Bleisalz, die hohe, auf Gegenwart von etwa 5% flüssigen Säuren hindeutende Jodzahl 4,4, die noch aufzuklären ist.

Es erschien daher anreizend, einen neueren Vorschlag von Meigen und Neuberg⁴⁾, beruhend auf der Unlöslichkeit der Thalliumsalze fester gesättigter Säuren und der Löslichkeit der Salze der flüssigen Säuren in sehr verdünntem Alkohol bei stark überschüssigem Alkali, nachzuprüfen, weil Thallium, wie die genannten Autoren selbst bemerken, eine gewisse Zwitterstellung zwischen zweiwertigem Blei und einwertigen Alkalimetallen einnimmt und daher die Möglichkeit darbietet, daß die Bildung der Mischsalze des zweiwertigen Bleies mit festen und flüssigen Säuren vermieden wird.

Der Meigen-Neuberg'sche Vorschlag ging davon aus, daß alle bisherigen, von ihnen nachgeprüften Verfahren die Trennung fester gesättigter und flüssiger Säuren ungenügend bzw. nicht annähernd quantitativ ermöglichen.

Nach freilich nur zwei von den Verfassern bei Gegenwart von sehr starkem Alkaliüberschuß ausgeführten, ungenügend beschriebenen und zum Teil auch ziemlich unbefriedigend verlaufenen Trennungsversuchen mittels wässriger Thalliumsulfatlösung an Gemischen von gleichen Teilen Ölsäure und Stearinäure, sowie von zwei Teilen Ölsäure und fünf Teilen Stearinäure nahmen die Verfasser an, daß die Thalliumsalze die „fast quantitative Trennung“ fester, gesättigter und flüssiger Fettsäuren ohne Umkristallisieren gestatten. Das Thalliumsalz der Stearinäure sollte unlöslich, dasjenige der Ölsäure löslich sein. Das Twitchellsche Trennungs-

²⁾ Z. d. Dtsch. Öl- u. Fettind. 41, 553 [1921].

³⁾ Z. d. Dtsch. Öl- u. Fettind. 41, 810 [1921] nach J. of Ind. and Eng. Chem. 13, 806 [1921].

⁴⁾ Ch. Umsch. 29, 337 [1922].

verfahren wurde von den Verfassern nicht erwähnt, und sowohl die vielfach recht lückenhafte Nachprüfung der übrigen Verfahren wie auch die hier gezogenen Schlußfolgerungen zeigen oft befremdliche Widersprüche in der Beurteilung der Verfahren. Nach der von Meigen und Neubeger beschriebenen Arbeitsweise (s. nachstehend) mit Thalliumsulfat ließ sich nun bei unseren Versuchen überhaupt keine Trennung von einem Teil Ölsäure und einem Teil Stearinäure (Versuch 1) oder festen und flüssigen Säuren von Cottonöl (Versuch 2) durchführen, weil die Niederschläge in der beschriebenen Weise auf dem Goochtiegel nicht filtrierbar waren.

Meigen und Neubeger lösten 1 g des zu prüfenden Fettsäuregemisches in 5 ccm 96%igem Alkohol, übersättigten mit 5 ccm starker KOH (1 : 1), d. h. dem Achtzehnfachen der theoretischen Alkalimenge, fügten 70 ccm Wasser hinzu, füllten mit 20 ccm 4%igem wässrigerem Thalliumsulfat bei 70–80°, filtrierten den Niederschlag (bei einer nicht angegebenen Temperatur) auf dem Goochtiegel, trockneten ihn und wogen ihn in diesem Tiegel.

Aus dem Niederschlag sollten die Fettsäuren in bekannter Weise abgeschieden werden. Die Beschreibung des auf „Löslichkeit“ von Thalliumsalzen beruhenden Verfahrens erweist sich schon dadurch als unbrauchbar, daß für die Fällung stark wechselnde Temperaturen (70–80°) und für die Filtration, deren Temperatur natürlich zu fixieren ist, überhaupt keine Temperatur angegeben ist.

Die genannten Verfasser haben nun weiterhin bei den beiden von ihnen angegebenen Kontrollanalysen, von denen die eine auf die eingewogene Stearinäuremenge stimmte, die andere 5 % Stearinäure zu viel ergab, keine der wiedergewonnenen Säuren gewogen, sondern nur aus dem Gewicht des Thalliumstearats unter Annahme der Einwertigkeit des Thalliums die Stearinäuremenge berechnet und an der aus diesem abgeschiedenen, nicht gewogenen Stearinäure Jodzahl und Schmelzpunkt bestimmt, der übrigens, besonders in einem der beiden Fälle, nicht genügend dem Schmelzpunkt reiner Stearinäure entsprach.

Da nach der Meigen-Neubegerischen Vorschrift, wie oben erwähnt, überhaupt nicht zu arbeiten war, versuchten wir, unter grundsätzlich anderen Bedingungen bessere Resultate zu erzielen, was schließlich in recht befriedigender Weise bis zur Gewinnung quantitativer Zahlen durch die im Nachfolgenden geschilderten Überlegungen und Tastversuche gelang. Es bleibt somit den genannten Autoren — trotz der Unbrauchbarkeit der von ihnen vorgeschlagenen Versuchsvorschrift — das Verdienst, ein an und für sich fruchtbare Prinzip des Arbeitens angeregt zu haben.

1. Da Meigen-Neubeger mit großem Überschuß an Kalhydrat aber nur mit neun Zehntel der Theorie an Thalliumsulfat arbeiteten, so versuchten wir zunächst, die Trennung durch Fällen der fettsauren Salze mit überschüssiger 4%iger wässriger Thalliumsulfatlösung in genau neutraler alkoholischer wässriger Lösung unter Berücksichtigung der Temperaturen sowie unter Variationen der Flüssigkeitsmengen und Alkoholkonzentrationen zu bewerkstelligen.

Es ergab sich, daß in neutraler Lösung bei noch zu starker Konzentration der Ölsäure im Gesamtlösungsmittel (z. B. 0,334 g Ölsäure in 3 ccm 96%igem Alkohol mit 10,1 ccm $\frac{1}{10}$ n. 96%iger alkoholischer Lauge neutralisiert, mit 20 ccm Wasser und 14 ccm 4%igem wässrigerem Thalliumsulfat [187 % der Theorie] bei Zimmertemperatur versetzt und bei 35° filtriert) das gut filtrierbare ölsäure Thallium nahezu quantitativ ausfiel, statt, wie er-

forderlich, ganz in Lösung zu bleiben. Die Gesamtmenge Lösungsmittel (26%iger Alkohol) betrug 47 ccm, d. h. auf 1 g Substanz 140 ccm.

Unter ähnlichen Verhältnissen fiel auch bei einem Versuch mit Stearinäure diese als Thalliumsalz völlig aus.

Auch bei Anwendung einer größeren Menge (180 ccm) Gesamtlösungsmittel und stärkerem Alkohol (42,3 %) bei 110 % der Theorie an Thalliumsulfat fiel aus einem Gemisch von 0,21 Ölsäure auf 0,1978 Stearinäure der größte Teil der Ölsäure noch mit der Stearinäure als Thalliumsalz aus (Versuch 5).

Bei zu starker Verdünnung (0,12 und 0,13 g Säure als Thalliumsalz) auf 100 ccm 45%igem Alkohol blieb zu viel Thalliumstearat in Lösung und ging in die Ölsäure (Versuch 6 und 7).

Als die Konzentration etwa 0,15 g Säure auf 100 ccm 44%igem Alkohol bei Versuchstemperatur von 23° gewählt wurde, waren die Ergebnisse der Trennung von 0,132 g Ölsäure und 0,195 g Stearinäure (wiedergefunden 38,7 % bei 40,3 % zugesetzter Ölsäure und 58,4 % Stearinäure statt 59,7 %) eher befriedigend, indessen war die Jodzahl der wiedergefundenen Ölsäure mit 65,4 (0,1266 g Substanz verbrauchten Halogen nach H a n u s entsprechend 6,9 ccm Thiosulfat [1 ccm = 0,01228 g]) etwa 24 Einheiten unterhalb derjenigen des Ausgangsmaterials (Versuch 8). Bei einem analogen, aber schneller ausgeführten Versuch 9 (Alkohol 41,4 %ig, 137,6 % der Theorie Thalliumsulfat, Filtration bei 19°) wurde bei gleich guter annähernd quantitativer Trennung (3 % Gesamtverlust an Fettsäuren) die Ölsäure mit fast theoretischer Jodzahl 89,1 wiedergefunden.

Bei einem Versuch 10 mit einem Gemisch von Palmitin- und Ölsäure (0,153 : 0,172) wurden bei Alkoholstärke 40,2 und 466 % der Theorie Thalliumsulfat bei im ganzen 234 ccm Lösungsmittel 46,9 % Palmitinsäure vom Schmelzp. 59,5 (Ausgangsmaterial 60°) und 51 % Ölsäure Jodzahl 77,1 gegenüber zugesetzten 47 und 53 % gefunden.

Nunmehr wurden gemäß folgender Tabelle die Versuche 11–13 mit Gemischen von Ölsäure einerseits und Stearin- und Palmitinsäure andererseits und Versuch 14 mit einem Gemisch von Ölsäure und Stearinäure ausgeführt, wobei die Alkoholkonzentration bei Versuch 11 etwa 44 %, die Temperatur 20°, bei den folgenden Versuchen 51–56 %, die Thalliumsulfatmenge 148–172 % der Theorie und die Temperatur 15°, die Menge Lösungsmittel für 1 g Substanz etwa 240 ccm betrug. Bei Versuch 13 und 14 war dem Experimentator die Zusammensetzung der Mischung nicht bekannt.

Löslichkeitsversuche.

Nach Meigen und Neubeger behandelt, ergaben 0,5583 g Ölsäure in 3 ccm 96%igem Alkohol gelöst, nach Zusatz von 3 ccm Kalilauge (1 : 1) und 35 ccm Wasser bei 70–80° mit 12 ccm 4%iger Thalliumsulfatlösung (93,3 % der Theorie) versetzt, beim Erkalten klare Lösung. Es waren also mindestens 0,9 % ölsaures Thallium bei Zimmertemperatur gelöst, d. h. auch aus 6%iger alkoholischer Lösung fällt Thalliummoleat bei Gegenwart von viel Kalilauge nicht aus, wohl weil es mit Kalilauge Kaliummoleat und leichtlösliches Thalliumhydroxyd bildet. Ein anderer Löslichkeitsversuch wurde wie folgt ange stellt:

1 g Ölsäure in 20 ccm 96%igem Alkohol mit $\frac{1}{10}$ n. Thalliumhydroxyd genau neutralisiert, eingedampft, aus Alkohol kristallisiert, ergab den Schmelzp. 82°. Das Salz kristallisierte in Büscheln und Plättchen von rhombischer Form.

0,2 g Thalliummoleat in 25 ccm Wasser bei 15° 5 Stunden lang digeriert und filtriert, ergaben in 17,357 g Fil-

Übersicht über die Versuchsergebnisse.

Ver- such Nr.	Ölsäure						feste gesättigte Säuren						Gesamt- verlust	
	Einwage		wiedergefundene Ölsäure			Jodzahl	Einwage		wiedergefundene Ölsäure			Schmelzp.		
	g	%	g	%	Schmelzp.		g	%	g	%	Schmelzp.			
11	0,4442	69,2	0,4284	68,5	79,5	0,1976 ¹⁾	30,8	56,5°	0,1970	30,7	56°	2,5		
12	1,0624	86,0	1,0597	85,8	89,3	0,1726 ²⁾	14,0	63—64°	0,1703	13,8	63°	0,4		
13	0,3685	65,5	0,3644	64,9	89,5	0,1941 ³⁾	34,5	64°	0,1910	33,9	63,5°	1,2		
14	0,2360	22,6	0,2360	22,6	89,3	0,8062 ⁴⁾	77,64	68—68,5°	0,8054	77,3	68°	(2,5) 0,1		

¹⁾ Mischung aus 33,4 % Stearinäure, 66,6 % Palmitinsäure.²⁾ Mischung aus 81,2 % Stearinäure, 18,8 % Palmitinsäure.³⁾ Mischung aus 75 % Stearinäure, 25 % Palmitinsäure.⁴⁾ Reine Stearinäure Schmelzp. 68—68,5 °.⁵⁾ Nach unvollkommenem Auswaschen des Natriumsulfats siehe unten.

trat 0,008 g Thalliummoleat, d. h. bei 15° 0,046 % in Wasser gelöstes Thalliummoleat.

Bei 80° lösten sich im Wasser 0,3 %.

In 50%igem Alkohol lösten sich bei 15° 0,9 %.

In 96%igem Alkohol lösten sich bei 15° 2,2 % Oleat.

Trennung von Kottonölfettsäuren (Jodzahl 105).

1,1868 g Substanz in 20 ccm 85%igem Alkohol gelöst, mit 82 ccm 85%iger alkoholischer Kalilauge neutralisiert, mit 100 ccm 85%igem Alkohol, 100 ccm Wasser und 40 ccm Thalliumsulfat (4%ig) versetzt, bei 15° filtriert, ergaben:

Flüssige Säure 0,9296 g = 78,3 %, Jodzahl 124,5

Feste Säuren 0,2564 g = 21,6 %, Jodzahl 1,0

1,1860 g, also Gesamtverlust 0,8 mg.

Auch der Versuch an Kottonölfettsäuren, bei denen auf 1 g Substanz 290 ccm Lösungsmittel verwendet wurden, zeigt an den Jodzahlen der wiedergewonnenen Säuren die scharfe Trennung mittels vorstehender Methode an. Allerdings berechnet sich aus der Jodzahl des Ausgangsmaterials und der gefundenen Menge flüssiger Säuren eine innere Jodzahl 134,2; doch dürfte die gefundene geringere Zahl von einer Oxydation der stärker ungesättigten Säuren während des Trennungsprozesses herrühren.

Das Thalliumsulfat kann aus den sauren Abwässern leicht als schwerlösliches Thalliumchlorid wiedergewonnen werden. Im übrigen wird für jeden Versuch auf 0,5 g Substanz nur etwa 1 g Thalliumsulfat zum Preise von etwa M. 0,10 benötigt.

Für die Versuchsausführung läßt sich etwa folgende Vorschrift aufstellen, wobei die Menge der Ausgangssubstanz auch kleiner, z. B. bis 0,3 g und entsprechend kleiner auch die Mengen Lösungs- und Fällungsflüssigkeit gewählt werden können.

1 g des Fettsäuregemisches wird in etwa 50 ccm 96-volumenprozentigem Alkohol gelöst, mit alkoholischer (96%iger) Kalilauge (etwa 1/2—1/10 n.) neutralisiert, die Lösung mit 96%igem Alkohol auf etwa 125 ccm aufgefüllt und bei Zimmertemperatur mit 65 ccm Wasser und 35 ccm (4%iger) wässriger Thalliumsulfatlösung versetzt. Nach Absitzen des Niederschlages von Thalliumsalzen gesättigter Fettsäuren bei 15° wird bei der gleichen Temperatur durch ein Faltenfilter⁶⁾ filtriert. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig 50%igem Alkohol, der einige Tropfen Thalliumsulfatlösung enthält, ausgewaschen. Aus dem Niederschlag und aus dem Filtrat (nach Abdestillieren des Alkohols) werden die Fettsäuren durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, die ätherischen Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert.

⁶⁾ Filtration an der Saugpumpe ist nicht zu empfehlen, da durch Verdunstung des Alkohols die Temperatur und die Alkoholkonzentration erniedrigt werden, so daß die Versuchsbedingungen nicht genau innehalteten sind.

Nach Verdampfen des Äthers werden die Rückstände gewogen. Auf erschöpfendes Auswaschen des Natriumsulfats mit heißem trocknen Äther ist besonders zu achten (s. Versuch 13, Tabelle).

Das wegen der nur einmaligen Fällung mit Thalliumsulfat sehr bequeme Verfahren ist, wie die vorangehenden Versuche zeigen, bisher nur an Gemischen von Ölsäure, Stearin- und Palmitinsäure geprüft worden, dürfte sich aber ohne erhebliche Änderung auf die höherschmelzenden gesättigten Säuren (Arachin-, Behen- und Lignocerinsäure) sowie auf die stark ungesättigten Säuren (Linol- und Linolensäure) übertragen lassen. Das Verhalten der gesättigten Säuren von Myristinsäure abwärts bleibt noch zu untersuchen.

Zur Trennung der Erukasäure von den festen Fettsäuren ist das Verfahren in der vorliegenden Form nicht anwendbar, da, wie qualitative Versuche zeigten, erukasaurer Thallium ziemlich schwer löslich ist; weitere Versuche über diese Aufgabe sind beabsichtigt. [A. 163.]

Neue Apparate.

„Ein Siedestab gegen Siedeverzug.“

Bemerkungen zu der Veröffentlichung von J. Obermiller.

Von Dr. Hellthaler.

Vorstand des Hauptlaboratoriums der H. Stinnes-Riebeck Montan- und Ölwerke, Fabrik Gerstewitz, Krs. Weißenfels.

Unter Hinweis auf die zur Verhinderung des stoßweisen Siedens in der Laboratoriumspraxis sonst üblichen Hilfsmittel, wie Lufteinheiten und poröse Tonscherben beschreibt Obermiller in Heft 29, S. 510 dieser Zeitschrift eine Vorrichtung, welche die bekannten Mängel jener Mittel nicht aufweisen soll. Sie besteht aus einem oben zugeschmolzenen Glasrohr, an dessen unterem Ende eine kleine Siedeglocke gegen den übrigen Raum der Röhre hin abgetrennt ist. Ehe das Sieden beginnt, entweichen aus dieser Kammer kleine Luftbläschen und sorgen für regelmäßige Auslösung der Siedebewegung.

Diese Vorrichtung ist nicht neu, und es hätte in der Veröffentlichung von Obermiller eines Hinweises auf ältere Konstruktionen bedurfte, die auf demselben Prinzip beruhen. Sie gehen alle mehr oder weniger auf das von A. Siwoloboff¹⁾ zur Bestimmung des Siedepunktes kleiner Substanzmengen angegebene Röhrchen zurück, welches aus einem kurz vor seinem unteren Ende zugeschmolzenen Kapillarröhrchen besteht. In neuerer Zeit ist von Piesczek²⁾ und dann von Brendler³⁾ ein Siederohr beschrieben, welches in gleicher Weise wie der Siedestab von Obermiller von den Vorteilen eines im unteren Ende des Glasrohres eingeschlossenen Luftbläschens zur Verhinderung des stoßweisen Siedens Gebrauch macht. Zumal die letzte Ausführung ist sehr bekannt (D. R. G. M.) und seit längerer Zeit im Handel (Fr. Hugershoff, Leipzig) zu haben.

¹⁾ B. 1886 (1), 795.²⁾ Ch.-Ztg. 1912, 198.³⁾ Ch.-Ztg. 1923, 111.