

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1033—1048

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11

2. November 1929, Nr. 44

Beiträge zur physikalischen Chemie der Fettsäuren.

Von Dr. E. L. LEDERER, Hamburg.

(Eingeg. 27. Mai 1929.)

Während die reine Chemie der Fettsäuren recht gut ausgebaut ist, wurde die physikalische Chemie derselben bisher gegenüber jener der Fette ziemlich vernachlässigt. Wohl sind einige der wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften und Konstanten der Fettsäuren untersucht worden, und die Resultate sind verstreut in der Literatur zu finden, doch mangelte es bisher an einer systematischen Zusammenstellung der Ergebnisse. Ich habe daher den Versuch einer solchen Zusammenstellung in einem in diesem Sommer erscheinenden Buch über die Fabrikation der Fettsäuren von Dr. Egon Böhm¹⁾ unternommen, dessen theoretischen Teil zu verfassen, ich vom Autor ersucht wurde. Infolge des beschränkten Umfangs und der knappen Zeit, die zur Verfügung stand, konnte dieser Versuch nur in großen Zügen und mehr skizzenhaft durchgeführt werden, zumal es sich herausstellte, daß über einige recht wichtige Dinge keine oder keine ausreichenden Untersuchungen vorlagen, die daher zunächst in Angriff genommen werden mußten. Von den Ergebnissen dieser Arbeiten, die zurzeit noch fortgesetzt werden und bei denen ich mich der Unterstützung mehrerer Kollegen in experimenteller Hinsicht zu erfreuen hatte, seien hier einige mitgeteilt²⁾.

I. Angriffsvermögen von Fettsäuren gegenüber Metallen.

Die Widerstandsfähigkeit der in der Technik am häufigsten gebrauchten Metalle gegenüber Fettsäuren ist zwar verschiedentlich studiert worden³⁾, jedoch nur unter Angabe von mehr oder minder vagen Resultaten und unter Einhaltung nicht reproduzierbarer Bedingungen. Im günstigsten Falle findet man Angaben über vergleichende (prozentuale) Gewichtsverluste verschiedener Metalle, ohne daß die Oberflächengröße der Testobjekte angegeben ist (Marazzia), oder bloße Angaben, wie „vollkommen beständig“ (Kruppscher V2A-Stahl). Als exakter Maßstab für die Korrosion kann jedoch nur angesehen werden die Gewichtsabnahme in der Stunde, bezogen auf 1 qm Oberfläche des Materials bei bestimmter Temperatur der Fettsäure und einer bestimmten Geschwindigkeit, mit welcher sich Fettsäure und Metall gegeneinander bewegen; denn die Auflösungsgeschwindigkeit ist bekanntlich⁴⁾ bedingt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes in der Flüssigkeit und durch die Rührgeschwindigkeit.

Es wurden zunächst zwei der wichtigsten Baustoffe für die Fettsäureindustrie, Kupfer und Aluminium, unter den in der Praxis herrschenden Bedingungen geprüft, indem Platten derselben in einen in Betrieb stehenden Fettspaltungskessel, der unter 12 Atm.

¹⁾ Böhm, Fabrikation der Fettsäuren; Monographien aus dem Gebiete der Fettchemie, herausgegeben von K. H. Bauer, Wissenschaftl. Verlags-Ges. m. b. H., Stuttgart.

²⁾ Ausführliche Angaben sollen in einer Reihe von Artikeln gemacht werden, die demnächst in der Seifensiederzeitung erscheinen werden.

³⁾ Vgl. Heftner, Technologie der Fette u. Öle, III. Bd., S. 542.

⁴⁾ Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 659.

Druck stand, eingehängt und dort durch einen Monat (128 Chargen zu 8 Stunden = 1024 Stunden) belassen wurden. Gespalten wurde mit Zink und Zinkoxyd, das Material war technische Erdnußöl Fettsäure, aus der Raffination stammend. Das Kupferblech war an einem Kupferdraht, das Aluminiumblech an einem durch einen Isolator vom kupfernen Autoklaven getrennten Aluminiumdraht aufgehängt, eine Korrosion durch Lokalströme also ausgeschlossen. Beide Metalle ergaben sich bei der Untersuchung als technisch rein.

Die nachstehende Tabelle 1 zeigt⁵⁾ alles Wissenswerte und liefert das Angriffsvermögen dieser technischen Fettsäure bei 188° gegenüber Kupfer zu 0,009 g/qm/St., gegenüber Aluminium 0,042 g/qm/St.

Tabelle 1.
Angriff von Fettsäure gegen Cu und Al im Autoklaven.

Metall	Länge mm	Breite mm	Stärke mm	Urspr. Gew. g	Anfgl. Gehalt an freien Fettsäuren %	Endgew. g	Verlust in g	Angriffsvermögen in %	Angriffsvermögen in g/qm/St.
Cu	200	80	5	708,5	63	708,2	0,3	0,04	0,009
Al	200	80	5	212,8	94,8	211,4	1,4	0,67	0,042

Es mag sein, daß das Aluminium deshalb soviel stärkere Korrosion zeigte als das Kupfer, weil basisches Zinkhydroxyd zugegen war.

Weiter wurde das Angriffsvermögen von technischer Stearinsäure (Schmp. 56°) gegenüber Nickel bei 190° untersucht. Das Nickelblech, dessen Gesamtobерfläche 80 qcm betrug, befand sich durch zwei Stunden in der ruhenden heißen Fettsäure, die in Lösung gegangene Metallmenge wurde colorimetrisch bestimmt. Auf den Quadratmeter und die Stunde umgerechnet ergab sich ein Angriffsvermögen von 0,62 g.

Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich, daß beim normalen Betrieb in einem Kupferautoklaven (Gesamtobерfläche etwa 16 qm) rund 1,15 g Kupfer in die etwa 2500 kg Fettsäure einer Charge übergehen, was also einem Kupfergehalt der fertigen Fettsäure von bloß 0,00004% entspricht.

II. Einfluß des sichtbaren und ultravioletten Lichtes auf Fettsäuren.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß technische Fettsäuren häufig beim Stehen eine dunklere Färbung annehmen; dies wird gelegentlich auf den Einfluß des Lichtes zurückgeführt. Es wurden daher Parallelversuche angestellt mit einer aus zwei Teilen technischer Stearinsäure und einem Teil technischer Ölsäure zusammengesetzten Fettsäure, welche rein und mit Metallstearaten versetzt, a) im Dunkeln gehalten, b) 8 Stunden dem intensivsten direkten Sonnenlicht (um die Mittagszeit im Mai bei wolkenlosem Himmel) ausgesetzt, c) 2 Stunden etwa in der Entfernung von 40 cm unter einer starken U.-V.-Lampe (künstliche Höhensonnen) ge-

⁵⁾ Der Ausführung dieser Betriebsversuche hat sich in freundlicher Weise Herr Dr. Detert, Harburg, unterzogen, dem ich hierfür auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

bracht wurde. Ihre Strahlung an U.-V.-Licht entsprach etwa der vier- bis sechsfachen Stärke des im Sonnenlicht unter günstigsten Umständen enthaltenen U.-V.-Anteils.

Untersucht wurden folgende Metalle: Eisen, Nickel, Kupfer, Mangan, Blei, Zink und Aluminium. Da sich bei einem Zusatz von 0,00004% Metall, entsprechend der obengefundenen Korrosionsgröße des am wenigsten angreifbaren Kupfers, keine Beeinflussung der Färbung zeigte, wurde die zehnfache und dann die tausendfache Menge von Metallen zugesetzt. Die Resultate der Beobachtung sind aus der nachstehenden Übersicht zu ersehen. (Tabelle 2.)

Es zeigte sich also ein nur geringer Einfluß des Lichtes auf die metallhaltigen Fettsäuren, im Gegensatz zu den Ergebnissen, welche Wittka⁶⁾ bei schon geringen Metallspuren in Seifen gefunden hatte.

Tabelle 2.

Einfluß der Bestrahlung auf metallhaltige Fettsäuren.

Gehalt an	Nach 8 St. Sonnenbestrahlung	Nach 2 Std. U.V.-Lampenbestrahlg.
0,00004 bis 0,04 % Mn, Zn, Al u. Pb	unverändert	unverändert
0,04 % Ni	sehr schwach aufgehellt	unverändert
0,0004 % Fe	sehr schwach aufgehellt	sehr schwach aufgehellt
0,0004 % Cu	fast unverändert	fast unverändert
0,04 % Fe	merklich dunkler	merklich dunkler
0,04 % Cu	merklich aufgehellt	schwach aufgehellt
ohne Metall	etwas aufgehellt	unverändert

Erst bei den stärksten Gehalten (0,04%) waren augenfällige Änderungen zu bemerken, und zwar beim Eisen Dunklerfärbung, bei Kupfer Aufhellung, im sichtbaren Licht stärker als im ultravioletten allein.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Verfärbungen der technischen Fettsäuren nach ihrer Herstellung nicht auf den Einfluß des Lichtes zurückgeführt werden können, vielmehr dürften sie wohl zu meist auf der Umwandlung der zunächst entstehenden heller gefärbten Fe(2)-Verbindung in die dunkler gefärbte Fe(3)-Verbindung unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs beruhen. Beim Kupfer allerdings versagt diese Erklärung, da nicht anzunehmen ist, daß hier umgekehrt eine Reduktion des blaugrünen Cu(2)-Salzes in das heller gefärbte Cu(1)-Salz stattfinden sollte.

III. Leitfähigkeit der Fettsäuren (Dissoziation).

Im Zusammenhang mit dem Angriffsvermögen der Fettsäuren auf die Metalle steht ihre elektrische Leitfähigkeit, die auf der Dissoziation beruht. Sie ist bei Zimmertemperatur sehr gering und wird meist als spezifische Leitfähigkeit (reziproker Widerstand in Ohm eines cm-Würfels) in Lösung (gewöhnlich Aceton⁷⁾) aus der Differenz für die Werte der Lösung und des reinen Lösungsmittels bestimmt. Die gefundene Leitfähigkeit ist dann aber abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, da ja bekanntlich dessen dissoziierende Kraft mit seiner Dielektrizitätskonstanten zusammenhängt. Außerdem läßt sich in Lösung die Leitfähigkeit wegen der Flüchtigkeit des Lösungsmittels nur bei nicht allzu hohen Temperaturen messen, während von Interesse gerade die Leitfähigkeit (Dissoziation) bei jenen Temperaturen ist, bei denen unter technischen Bedingungen die Fettsäuren auf die Metalle einwirken.

⁶⁾ Wittka, Seifensieder-Ztg. 54, 740 [1927].

⁷⁾ Vgl. Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 521.

Es wurden daher⁸⁾ mit Hilfe der Spiegelgalvanometermethode⁹⁾ die spezifischen Leitfähigkeiten von Caprin-, Myristin-, Palmitinsäure (alle drei Marke „Kahlbaum“), ferner technischer Stearinsäure (Schmelzpunkt 56°) und technischer Ölsäure untersucht. Die Empfindlichkeit der Instrumente war derart, daß Ausschläge erst bei 100° merklich waren und Messungen von einiger Genauigkeit bei 120–130° begannen; sie wurden, um Zersetzungshindernisse zu verhindern, je nach der Fettsäure bis 170–200° durchgeführt. Die Messungsresultate sind (in verkürzter Form) in der Tabelle 3 wiedergegeben:

Tabelle 3.

Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^{-11}$ von Fettsäuren.

Temperatur:	100°	130°	150°	170°	190°
Caprinsäure . . .	1,5	6,4	14	27	—
Myristinsäure . . .	1,6	4,8	9,2	17	31
Palmitinsäure . . .	1,3	4,2	7,3	15	26
Stearinsäure, techn. .	0,6	3,6	5,0	11	18
Ölsäure, techn. . .	2,8	10	20	38	65

Sie stehen ganz in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß in der homologen Reihe die Salze der höheren Säuren stärker hydrolysiert sind, weil die Säuren mit steigender Kohlenstoffatomzahl schwächer werden, ferner, daß die ungesättigten Fettsäuren mit gleicher Kohlenstoffatomzahl wesentlich stärker sind, also besser leiten.

Bei einer graphischen Darstellung der Messungsergebnisse zeigt sich der Logarithmus der Leitfähigkeit in seiner Abhängigkeit von der Temperatur bis etwa 140° nahezu linear, dann aber verläuft er in einer zur Temperaturachse konkaven Kurve, so daß der Zusammenhang zwischen ihm und der Temperatur empirisch in einer quadratischen Formel dargestellt werden kann:

$$\log \lambda = -a + b \cdot t - c \cdot t^2.$$

Die Konstanten a, b und c ergeben sich für die untersuchten Fettsäuren wie folgt:

Fettsäure	a	b	c
Caprinsäure	13,007	0,0274	0,000042
Myristinsäure	13,143	0,0278	0,000042
Palmitinsäure	13,407	0,0281	0,000042
Stearinsäure, techn.	13,692	0,0289	0,000042
Ölsäure, techn.	12,843	0,0275	0,000043

Während also die Werte von b und c — das sind die Größen, welche die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bedingen — merklich für die untersuchten Säuren die gleichen sind, ist es naturgemäß a nicht; dieses hängt vielmehr, wie oben nur qualitativ ange deutet, vom Molekulargewicht in einer noch nicht näher erkannten Weise ab.

Die durchschnittliche Größe von b = 0,028 bedeutet, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von Fettsäuren den vergleichsweise recht hohen Wert von etwa 6,6% besitzt; er ist also noch höher als der von Kohlrausch und Heydweiller für die Dissoziation des chemisch reinen Wassers gefundene.

Entsprechend dem Umstände, daß die Messungen nur im Bereich von etwa 100–200° durchgeführt wurden, gilt natürlich auch die empirische Formel nur innerhalb dieses Bereiches. Es ist jedoch recht interessant, mit ihrer Hilfe jene Werte der Leitfähigkeit zu berechnen, welche sich unter der Annahme ihrer Gültigkeit beim Schmelz- bzw. Siedepunkt der Fettsäuren

⁸⁾ Unter Mitwirkung von Dr. O. Hartleb im Lichtforschungsinstitut Hamburg-Eppendorf ausgeführt; dem Leiter desselben, Herrn Dr. Dannmeyer, sind wir für die Überlassung der Hilfsmittel zu größtem Dank verpflichtet. Die ausführliche Veröffentlichung der Versuchsresultate soll an anderer Stelle erfolgen.

⁹⁾ Vgl. Holde, l. c. 69.

ergeben würden; man findet dann folgende Leitfähigkeiten:

	$\lambda \cdot 10^{-11}$ beim Schmelzpunkt	$\lambda \cdot 10^{-9}$ beim Siedepunkt
Caprinsäure	0,07	2,1
Myristinsäure	0,16	1,7
Palmitinsäure	0,15	1,9
Stearinsäure, techn.	0,14	1,7
Ölsäure, techn.	0,03	2,8

Es ergibt sich somit das Resultat, daß bei beiden Fundamentalpunkten die Leitfähigkeiten der Fettsäuren annähernd die gleichen sind, so daß der Schluß gestattet ist, daß sie dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen.

Die Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Fettsäuren werden fortgesetzt.

[A. 96.]

Neue Wege der Gaswaschung VI.

Studien über die Zähflüssigkeit von Absorptionsmitteln.

Von Dr.-Ing. L. PIATTI, Berlin.

(Eingeg. 21. Juni 1929.)

In den vorangegangenen Arbeiten¹⁾ wurden die theoretischen Grundlagen für die Waschung von Gasen dargelegt. Es wurde dabei auch gezeigt²⁾, in welcher Weise ein Absorptionsmittel gegen schädliche Einflüsse von Verunreinigungen, die in den zu waschenden Gasen enthalten sind, geschützt werden kann, ohne daß dabei der Wirkungsgrad des Verfahrens beeinträchtigt wird. Die mitgeteilten Versuche bezogen sich hauptsächlich darauf, festzustellen, wie in derartigen Fällen vorgegangen werden muß, um eine Zunahme der Zähflüssigkeit des Waschmittels zu verhindern, ohne dabei die Beladungsfähigkeit zu beeinträchtigen.

Praktische Erfahrungen aus einer Reihe verschiedener Anlagen, die nach den Grundsätzen der chemischen Waschung arbeiten, ergaben, daß es für manche Fälle wichtig ist, auch die Temperaturabhängigkeit der Viscosität zu beachten. Von Bedeutung ist dies sowohl bei Auftreten von strenger Kälte als auch bei Tiefkühlung des Absorptionsmittels.

Von den vorgeschlagenen Waschmitteln, deren Wirkung auf der Bildung von Molekülverbindungen beruht, werden gegenwärtig am häufigsten Kresol und Tetralin verwendet. Da die Temperaturkurven der Zähflüssigkeit für diese Stoffe noch nicht vorlagen, wurden vorerst diese Werte bestimmt.

Als Versuchsmaterial wurden technisches Tetralin und Trikresol (Gemisch der drei Isomeren) verwendet, deren Untersuchung folgendes ergab:

Tetralin

$D_{20} = 0,975$

Siedeanalyse:
194/196^{a)*}

200°	7,0%	215°	92,5%
202°	14,0%	220°	95,0%
204°	50,0%	225°	96,7%
206°	76,0%	Rückst.	3,0%
208°	85,0%	V.+G.	0,3%
210°	90,0%		

Kresol

$D_{20} = 1,04$

Siedeanalyse:
194/195^{a)*}

196°	5,0%	202°	96,0%
198°	15,0%	Rückst.	3,5%
200°	90,0%	V.+G.	0,5%

*). Die erste Zahl bedeutet die Temperatur des Siedebeginnes, die zweite die Temperatur, bei welcher der erste überdestillierte Tropfen abfällt.

Die Bestimmung der inneren Reibung wurde in einem Engler-Holde-Viscosimeter von 200 cm³ Meß-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 38, 359, 626, 1010, 1161 [1925].

²⁾ Ebenda 38, 1161 [1925].

kolbeninhalt und einem Wasserwert von 51,2 Sekunden vorgenommen und die Ergebnisse in Engler-Graden ausgedrückt.

Die bei Tetralin erhaltenen Werte sind in der Schaukurve I der Abb. 1 eingetragen, während die bei Kresol gefundenen Zahlen sich unter II befinden.

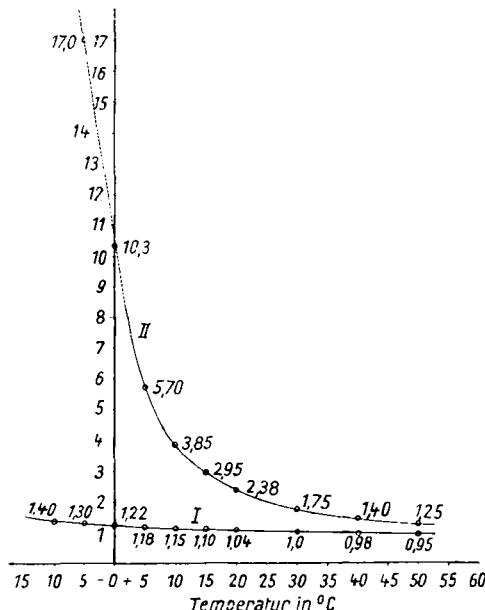


Abb. 1.

Wie die Betrachtung dieser beiden Kurven zeigt, steigt die Zähflüssigkeit des Tetralins mit fallender Temperatur nur sehr wenig an. Anders ist es dagegen bei Kresol. Die Viscosität dieser Flüssigkeit nimmt mit fallender Temperatur bis ungefähr 15° verhältnismäßig wenig zu. Von da an beginnt aber die Kurve rasch anzusteigen und nimmt von etwa 5° an einen fast geradlinigen Verlauf nach aufwärts.

Die Ursache dieser Erscheinungen liegt in der Assoziation der Moleküle. Kresol ist bekanntlich eine stark assoziierte Flüssigkeit. J. Th. Hewitt und Th. F. Winmill³⁾ geben als Assoziationsfaktoren der drei Kresole an:

o-Kresol	1,12
m-Kresol	1,48
p-Kresol	1,62

Die Selbstkomplexbildung der Moleküle steigt bei sinkender Temperatur, so daß bei stärkerer Abkühlung die Zähflüssigkeit in besonders hohem Maße zunimmt. Das Tetralin dagegen weist keinerlei Assoziations-

³⁾ J. Th. Hewitt u. Th. F. Winmill, Journ. Chem. Soc. 91, 441 [1907].