

Neben der chemischen Konstitution, der statischen Gestalt, des Moleküls, spielt gerade bei den Hochmolekularen in ganz entscheidendem Maße die physikalische Gestalt, wie es G. V. Schulz nennt, bzw. noch treffender, die dynamische Gestalt, eine entscheidende Rolle. Hier können zur Erforschung der dynamischen Gestalt gelegentlich schon bekannte ältere Methoden eingesetzt werden. Beispielhafte Untersuchungen hierfür sind die Ermittlung der geldrollenförmigen Gestalt der reversiblen Polymerisate der Pseudoisocyanine mittels der Lichtabsorption, die Erforschung der Zusammenhänge von Viscosität und Konstitution, die Dialyse oder eine neue Methode, wie die Elektronenmikroskopie. Da es sich um die Ermittlung der dynamischen Gestalt handelt, die wohl nur im statistischen Mittel erfaßt werden kann, wird auch der Film, insbes. der elektronenmikroskopische Film, erfolgreich eingesetzt werden können. Es ist denkbar, daß die dynamische Gestalt auch für die Erforschung des Eiweißproblems eine wesentliche Rolle spielen kann, wofür sich auch die neueren Untersuchungen und Anschauungen von Linus Pauling heranziehen lassen. Wenn

schließlich die dynamische Gestalt eine Rolle für das Eiweißproblem spielen kann, wird sie dies auch für das Problem der Biokatalysatoren tun, womit wir schließlich wieder an den Ausgangspunkt der Entwicklung der organischen Chemie, zur lebensnahen Synthese echter organischer Verbindungen zurückkehren. Wie dem auch sei, aus den Ergebnissen Staudingers und seiner Schule folgt mit Sicherheit die Bedeutung der Gestalt für viele Eigenschaften, z. B. der mechanischen, der Makromoleküle, auch der synthetisch hergestellten, womit die Kunststoffe ebenfalls in den Kreis dieser Betrachtung hereingezogen werden. Für diese Forschungen wird man alle bekannten physikalischen und chemischen Methoden heranziehen, selbstverständlich auch neue erfinden müssen. Die Sicherheit der Ergebnisse hängt aber entscheidend von der Sicherheit in der Anwendbarkeit physikalisch-chemischer Methoden und von der kritischen Betrachtung ihrer Grundlagen ab. Unter Berücksichtigung aller dieser Tatsachen wird man neben der statischen auch die dynamische Gestalt der Moleküle erforschen können, also im weitesten Sinne die Konstitution.

Eing. 29. April 1943. [A. 16.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Beitrag zur Analyse von Fettsäureamid-Verbindungen

Ein Verfahren zur Bestimmung des Fettsäure- und Basenanteiles (Amid-Zahl)

Von Dr. SIGURD OLSEN, Göttingen

Nachdem in neuerer Zeit N-substituierte Fettsäureamide als Emulgatoren, Netzmittel usw. technische Verwendung gefunden haben, dürfte die Frage der Analyse derartiger Produkte von allgemeinem Interesse sein. Bei der Analyse von Fettsäureamid-Verbindungen treten erfahrungsgemäß Schwierigkeiten auf, indem sich diese Substanzen durch Kochen mit 2 n-Mineraläuren oder Rückflußerhitzen mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge sehr schwer vollständig spalten lassen. Die unvollständige Spaltung durch $\frac{1}{2}$ alkoholische Kalilauge hat zur Folge, daß man die übliche Methode der Verseifungszahl-Bestimmung nicht ohne weiteres auf Fettsäureamid-Verbindungen übertragen darf. Doch mehr noch aus einem anderen Grunde! kann die bisherige Methode auf die vorliegende Klasse von Verbindungen keine Anwendung finden. Verseift man z. B. Ölsäureäthanolamid (N-[β -Oxy-äthyl]-ölsäureamid) nach der üblichen Methode mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge, so wird man — ganz abgesehen von der unvollständigen Verseifung — beim Zurücktitrieren mit Salzsäure gegen Phenolphthalein einen Alkali-Verbrauch nicht feststellen können, da bei der Spaltung für jedes verbrauchte Molekül KOH ein Molekül Äthanolamin frei wird, das sich ebenfalls gegen Phenolphthalein titrieren läßt. Man findet folglich für das Ölsäureäthanolamid die Verseifungszahl Null, der praktische Bedeutung nicht zukommt, da sie die tatsächlich vorliegende verseifbare Substanz nicht anzeigt. Sie kann in diesem Falle nur als „scheinbare“ Verseifungszahl angesprochen werden im Gegensatz zu denjenigen, die den wirklichen Verbrauch an Kalilauge ausdrückt und daher der ersteren als „Verseifungszahl der Fettsäureamid-Verbindung“ oder kurz als Amid-Zahl gegenübergestellt werden soll. Die Amid-Zahl gibt also an, wieviel mg Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in 1 g Substanz enthaltenen Fettsäureamid-Verbindungen nötig sind.

Durch eine Reihe von Versuchen konnte nun festgestellt werden, daß sich N-substituierte Fettsäureamide, z. B. Ölsäureäthanolamid, Laurinsäureäthanolamid, Acetanilid, Acetoluidid usw., alkalisch vollständig verseifen lassen, wenn die Verseifung bei höherer Temperatur vorgenommen wird. Diese Bedingung läßt sich leicht erfüllen, indem man das Produkt etwa 6 h unter Rückflußkühlung mit n-äthylenglykoler Kalilauge zum Sieden erhitzt.

Im Falle des Ölsäureäthanolamids sind dann im Verseifungsgemisch äquivalente Mengen ölsaures Kalium und Äthanolamin neben dem Überschuß an freiem KOH vorhanden. Wählt man nun einen Indicator, der diese drei Komponenten gleichzeitig anzeigt, z. B. Bromphenolblau oder Methylorange, so erhält man beim „Zurücktitrieren“ mit n-Salzsäure die Summe aus Seifenalkali, nicht verbrauchtem freiem Alkali und in Freiheit gesetztem Äthanolamin in cm^3 n-Lösung. Mit anderen Worten: Man be-

stimmt den Alkalitätszuwachs, den das Verseifungsgemisch durch die in Freiheit gesetzte Base erfährt.

Ein Gemisch aus reinem Ölsäureäthanolamid und reinem Ölsäureäthylester kann nach folgender Überlegung analysiert werden:

Man verseift zunächst in üblicher Weise mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge und findet bei der Titration gegen Phenolphthalein für das Ölsäureäthanolamid die (scheinbare) Verseifungszahl Null.

Ölsäureäthylester aber wird vollständig gespalten, und man erhält dessen richtige Verseifungszahl. Ergibt das Gemisch eine Verseifungszahl, so ist diese also nur auf die Anwesenheit des Esters zurückzuführen, dessen Menge sie genau ausdrückt (Ester-Zahl!).

Bei der Verseifung mit n-äthylenglykoler Kalilauge und Titration gegen Bromphenolblau oder Methylorange dagegen findet man für das Ölsäureäthanolamid dessen richtige Verseifungszahl und für den Ölsäureäthylester die (scheinbare) Verseifungszahl Null, da bei seiner Verseifung keine titrierbare Base (sondern nur Alkohol!) frei wird. Ergibt das Gemisch in diesem Falle eine Verseifungszahl, so ist diese nur auf die Anwesenheit der Amid-Verbindung zurückzuführen, deren Menge durch sie genau bestimmt ist (Amid-Zahl!).

Die erste Methode bestimmt also indirekt die Fettsäure des Esters oder direkt die Alkalitätsabnahme, die zweite bestimmt direkt die Base der Fettsäureamid-Verbindung oder direkt die Alkalitätszunahme. Beide Methoden stellen Verseifungen dar, und die mit ihrer Hilfe gewonnenen Ergebnisse hätten in beiden Fällen Anspruch auf die Benennung „Verseifungszahl“. Um aber Irrtümer zu vermeiden, erscheint es zweckmäßig, eine begriffliche Unterscheidung nach folgenden Gesichtspunkten vorzunehmen:

Nach der ersten, bisher üblichen „Phenolphthalein“-Methode werden Ester, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen, nach der gleichen Methode verseif- und/oder titrierbaren Substanzen (z. B. freie Fettsäuren, Mineralsäuren) analysiert. Der Gesamtverbrauch an Kalilauge, ausgedrückt in mg KOH je g Substanz, wird schlechthin als Verseifungszahl bezeichnet. Die von dem Gesamtverbrauch anteilig zur Spaltung des Esters benötigte Menge KOH wird aus der Verseifungszahl, gegebenenfalls durch Abziehen der Säurezahl, berechnet und als Esterzahl bezeichnet. Es liegt daher nahe, dieses Verfahren nach seinem wesentlichsten Merkmal als Ester-Methode oder Phenolphthalein-Methode zu bezeichnen. Man würde dann nicht mehr schlechthin Verseifungszahl, sondern „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ zu sagen haben.

Nach der zweiten Methode, die auf Bestimmung des Alkalitätszuwachses beruht, werden weder Ester noch freie Fettsäuren, sondern nur Fettsäureamid-Verbindungen, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen, nach der gleichen Methode verseif- und/oder titrierbaren Substanzen (z. B. freie Basen oder deren Salze) angezeigt. Der Gesamtalkalitätszuwachs, ausgedrückt in mg KOH

¹⁾ Vgl. Hoejlake u. Scheffer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 673 [1932].

Tabelle 1. Gemische verschiedener Zusammensetzung aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäurebutylester (V.Z. 166, S.Z. 2,6).

Nr.	Einwaage in g			Unter Rückflüssigkeitserhaltung verseift mit	Dauer der Verseifung h	Indicator	In cm ³ n-Lösung				Verseifungszahl		Amid-Zahl				
	Ölsäurebutylester	Ölsäureäthanolamid	Gesamt-einwaage				Alkaliverbrauch Phenolphthalein		Alkalitätszuwachs Bromphenolblau		Theor.	Gef.	Theor.	Gef.			
							Theor.	Gef.	Theor.	Gef.							
1	1,3538	1,2768	2,6306	50 cm ³ n-äthylenglykoler KOH	6	Phenolphthalein + Bromphenolblau	4,01	3,95	3,92	4,03	85,4	84,3	83,7	86,0			
2	1,1892	1,4440	2,6332		6		3,52	3,55	4,44	4,47	75,0	75,7	94,6	95,3			
3	2,7019	1,3479	4,0498		6		7,99	7,88	4,15	4,18	110,8	109,2	57,4	57,9			
4	3,8421	2,6770	6,5191		6		11,37	11,20	8,23	8,10	97,8	96,4	70,8	69,7			
5	2,3232	2,8004	5,1236		6		6,87	6,60	8,61	8,63	75,3	72,3	94,3	94,5			
6	4,3023	2,4290	6,7313		1		12,73	12,94	—	—	106,1	107,9	—	—			
7	2,7534	2,7070	5,4604		1		8,15	8,29	—	—	83,7	85,2	—	—			

je g Substanz, würde formell der „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ entsprechen und wäre aus Analogiegründen als „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ zu bezeichnen. Aus dieser Größe errechnet sich dann, gegebenenfalls durch Abziehen der „Basenzahl“ (negative Säurezahl!), die Amid-Zahl, d. h. die Menge KOH in mg, die anteilig zur Spaltung der Fettsäureamid-Verbindung nötig war. Die Amid-Zahl entspricht formell der Ester-Zahl, was sich auch in ihrer Definition zu erkennen gibt. Im Falle von Gemischen aus Fettsäureamid-Verbindungen und Fettsäureestern ist es angebracht, zwei weitere Begriffe einzuführen, nämlich:

die effektive Verseifungszahl, worunter man die Summe aus den Verseifungszahlen nach der Ester- und der Amid-Methode zu verstehen hat, und

die effektive Spaltungszahl, welche die Summe aus Ester-Zahl und Amid-Zahl angeben soll.

Bei Gemischen aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäureester kann man demzufolge so verfahren, daß man in einem Versuch die „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ und in einem zweiten Versuch die „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ bestimmt. Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, lassen sich gelegentlich beide Methoden miteinander in der Weise kombinieren, daß man in dem äthylenglykolistischen Verseifungsgemisch im gleichen Ansatz zunächst gegen Phenolphthalein die „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ und nach Zusatz von z. B. Bromphenolblau im Anschluß die „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ ermittelt; durch diese Kombination wird das ganze Verfahren überaus einfach.

Anwendbarkeit der Methode. Mit ihrer Hilfe müssen sich theoretisch alle diejenigen Verbindungen analysieren lassen, bei deren alkalischer Verseifung eine titrierbare Base in Freiheit gesetzt wird. Ist die letztere leicht flüchtig, z. B. Ammoniak aus nicht substituierten Fettsäureamiden oder Methylamin (Kp. —6°), Dimethylamin (Kp. +8°) usw. aus den entsprechenden substituierten Fettsäureamiden, so könnte man in der Weise vorgehen, daß man die bei der alkalischen Spaltung flüchtige bzw. abdestillierende Base durch ein bekanntes Volumen n-Säure absorbiert und für sich durch Titration ermittelt²⁾. Den bei der Titration anzuwendenden Indicator wähle man nach bekannten Gesichtspunkten (Umschlagsgebiet!), dem Dissoziationsgrad der freiwerdenden Base entsprechend. Gegebenenfalls stelle man einen geeigneten Indicator für die zu erwartende Base im Reagensglasversuch fest. Bei gefärbten Verseifungsgemischen ist außerdem darauf zu achten, daß der Farbumschlag des gewählten Indicators gut erkennbar ist. Es ist bemerkenswert, daß sich das Verfahren der Titration des Alkalitätszuwachses auch in solchen Fällen anwenden lassen müßte, wo N-substituierte Fettsäureamide im Gemisch mit anderen indifferenten Substanzen vorliegen, wie es bei technischen Produkten wohl zuweilen zutrifft. Die Methode erscheint ferner geeignet, bei Konstitutionsaufklärungen herangezogen zu werden. Gerade bei der Umsetzung von Fettsäuren mit Alkylolbasen (z. B. Äthanolamin) ist die Frage von Bedeutung, ob die Acylierung in der Amino-Gruppe (Amid-Bildung!) oder in der Oxy-Gruppe (Ester-Bildung!) erfolgt ist, oder inwieweit beide Reaktionen nebeneinander verlaufen (Amidester-Bildung!).

In speziellen Fällen könnte es angezeigt sein, die Bestimmung der Amid-Zahl im Zusammenhang mit der gravimetrischen Fettsäure-Bestimmung anzuwenden, etwa in diesem Sinne: Gravimetrisch bestimmte Gesamtfettsäure minus volumetrisch ermittelte „Amid-Fettsäure“ gleich „Ester-Fettsäure“. Da die Fettsäureamid-Verbindungen durch alkalischen Aufschluß bei höheren Temperaturen, wie bereits zum Ausdruck

²⁾ Vgl. hierzu E. Reid, Amer. chem. J. 21, 281 [1899]; Pucher, Vickery u. Leavenworth, Ind. Engng. Chem., analyt. Ed. 7, 152 [1935].

gebracht, vollständig gespalten werden, kann man die Gesamt-fettsäure aus den Titrationsflüssigkeiten durch Ansäuern in reiner Form abscheiden und nach Extraktion in üblicher Weise zur Wägung bringen. Die so gewonnene Fettsäure erwies sich bei der Probe nach Lassaigne als praktisch frei von Stickstoff, was auch insofern von Bedeutung ist, als man die in dieser Weise abgeschiedenen Fettsäuren zur Bestimmung der übrigen Kennzahlen verwenden kann.

Recht interessant sind auch die Versuche mit Thymolblau als Indicator. Auf Grund seiner beiden Umschlagsgebiete bei $p_{\text{H}} 8,0-9,6$ und $p_{\text{H}} 1,2-2,8$ war es möglich, durch die Farbumschläge Blau-Gelb und Gelb-Rot das an Fettsäure gebundene Alkali und den Alkalitätszuwachs mit einem Indicator im gleichen Ansatz zu bestimmen. Beide Werte zeigen im Falle des Acetanilids und o-Acettoluidids befriedigende Übereinstimmung. Da äthylenglykolisches Kali im Laufe der Zeit zu Verfärbungen neigt, welche das Erkennen des Farbumschlags bei der Titration beeinträchtigen, ist es ratsam, nur frisch bereitete Lösungen zu benutzen.

Außer n-äthylenglykolistischer Kalilauge lassen sich selbstverständlich auch andere alkalische Verseifungsmittel, wie propylenglykolisches Kali o. ä., verwenden.

Zur Untersuchung gelangten folgende Produkte: Ölsäureäthanolamid, Acetanilid, o-Acet-toluidid, ein Gemisch aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäurebutylester und ein Gemisch aus Laurinsäureäthanolamid und „Laurinsäureamidester“. Die Versuche werden nachstehend beschrieben. Leider mußte auf Grund des gegenwärtig herrschenden Platzmangels darauf verzichtet werden, die von den einzelnen Produkten gewonnenen Versuchsreihen sämtlich in Tabellenform wiederzugeben. Die wenigen Zahlen der Tabelle 1 zeigen aber, daß sich die ermittelten Parallelwerte untereinander und mit der Theorie in guter Übereinstimmung befinden.

Versuchsteil.

I. Darstellung des Ölsäureäthanolamids.

200 g Ölsäure (V.Z. 198, S.Z. 196, J.Z. 94, Kp. 213—214°) wurden mit 130 g Äthanolamin (Fabrikat M. A. P. C. I., Paris) vermischt, wobei beträchtliche Selbstwärmung erfolgte, und unter mechanischem Rühren im Ölbad 1 h auf 160° und 1 h auf 200° erhitzt. Am nächsten Tage war das Reaktionsgemisch kristallinisch erstarrt. Die Substanz wurde wiederholt aus mittelsiedendem Benzin umkristallisiert, bis sie vollkommen farblos war und einen Schmelzpunkt von ~62° aufwies.

Ber.: C 73,78; H 12,08; N 4,31.
Gef.: C 74,12; 74,04; H 12,04; 11,96; N 4,42; 4,43.
(Scheinbare) V.Z. 0 (Theorie 0), OH.Z. 171 (Theorie 172,5).

II. Verseifung von Ölsäureäthanolamid mit n-äthylenglykolistischer Kallilauge.

2,0004 g Ölsäureäthanolamid (M.G. 325,31) wurden mit 50 cm³ n-äthylenglykolistischer Kallilauge gleichzeitig mit einem Blindversuch 6 h unter Rückflüssigkeitserhaltung zum Sieden erhitzt. Die Kühler wurden mit je 25 cm³ dest. Wasser nachgespült. Nun wurden zum Verseifungsgemisch 30 cm³ Äther hinzugefügt und beide Versuche gegen Bromphenolblau mit $\frac{1}{2}$ Salzsäure titriert.

Verbrauch Hauptversuch	112,35 cm ³ $\frac{1}{2}$ HCl
Verbrauch Blindversuch	100,05 cm ³ $\frac{1}{2}$ HCl
Alkalitätszuwachs	12,30 cm ³ $\frac{1}{2}$ Lösung

Wir schließen daraus, daß zur Verseifung von 2,0004 g Ölsäureäthanolamid 12,30 cm³ $\frac{1}{2}$ Kallilauge verbraucht wurden, und errechnen die Amid-Zahl gemäß Definition:

$$\text{Amid-Zahl} = \frac{12,30 \cdot 56 \cdot 110}{2000 \cdot 2,004} = 172,5 \text{ (Theorie 172,5)}$$

Wir folgern weiter: Bei der Verseifung von 2,0004 g Ölsäureäthanolamid wurden frei 12,30 cm³ $\frac{1}{2}$ Äthanolamin und die äquivalente Menge ölsäures Kalium. Hieraus berechnen wir die Mengen Äthanolamin (M.G. 61,06) und Ölsäure (M.G. 282,27), die in 2,0004 g Ölsäureäthanolamid kondensiert ($-H_2O$) waren:

$$12,30 \text{ cm}^3 \frac{1}{2} \text{ Äthanolamin} = \frac{12,30 \cdot 61,06}{2000} = 0,376 \text{ g Äthanolamin}$$

$$12,30 \text{ cm}^3 \frac{1}{2} \text{ Ölsäure} = \frac{12,30 \cdot 282,27}{2000} = 1,736 \text{ g Ölsäure}$$

III. Verseifung von Acetanilid mit n-äthylenglykolistischer Kallilauge.

2,4656 g Acetanilid (nicht ganz analysesrein) (Theor. M.G. 193,08) wurden mit 50 cm³ n-äthylenglykolistischer Kallilauge gleichzeitig mit einem Blindversuch 6 h unter Rückflüssigkeitserhaltung zum Sieden erhitzt, die Kühler mit je 25 cm³ dest. Wasser nachgespült und beide Ansätze mit $\frac{1}{2}$ Salzsäure gegen Thymolblau 1. auf den Farbumschlag Blau-Gelb und 2. auf den Farbumschlag Gelb-Rot titriert:

