

TITLE PAGE

4 Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von  
Dicarbonsäuren in Gemischen von Fettsäuren  
mit Hilfe der Thalliumsalze

Method for the determination of small  
quantities of dicarboxylic acids in fatty  
acid mixtures by the use of thallium salts

Frame Nos. 760 - 765



*Handwritten notes:*  
 760  
 1945  
 4

Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von  
 Dikarbonsäuren in Gemischen von Fettsäuren mit  
 Hilfe der Thalliumsalze.

von **M. Emil Nobe**

Das Thalloion zeigt einerseits Eigenschaften, die den Alkalimetallen ähnlich sind, andererseits hat es große Verwandtschaft mit den Schwermetallen Silber und Blei.

Dieses Verhalten ließ die Vermutung aufkommen, daß in den Thalliumsalzen schwacher Säuren - wie z. B. den Fettsäuren - die Schwermetalleigenschaften bewiesen würden, daß sie also pseudosalzcharakter haben würden. In den Salzen starkerer Säuren - Dikarbonsäuren - dagegen sollten die alkalischen Eigenschaften zur Bildung von Nchtsalzen führen.

Tatsächlich sind die Fettsäuren Thalliumsalze in den typischen organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Cyclohexan gut löslich. Die Thalliumsalze der Dikarbonsäuren dagegen sind in diesen Lösungsmitteln quantitativ unlöslich, lösen sich dagegen beträchtlich in Wasser - zumal die Salze der niedermolekularen Säuren - und in geringem Maße in Alkohol.

Seifen haben die Eigenschaft an sich unlösliche Stoffe mit in Lösung zu bringen. Dieser Effekt zeigte sich auch bei den Mischungen der Thalloseifen mit kleinen Beimengungen an dikarbonsauren Salzen. Jedoch gehen nur die Salze der Säuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen teilweise mit in Lösung (azelinsäure) Säuren mit gerader Anzahl von C-tomen (Sebacinsäure, Adipinsäure) konnten aus solchen Mischungen nahezu quantitativ zurückgefunden werden.

Die Löslichkeit des azelainsauren Thalliums in den großen Mengen der Thalliumseifen konnte auch durch Wechsel des Lösungsmittels ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) und durch Änderung der Darstellung der Thalliumsalze (Darstellung in Alkohol, in 50%igem wässrigen Alkohol, in Wasser, in der Schmelze) nicht verhindert werden.

*Handwritten note:*  
 zurück an  
 M. Nobe

Fügt man dagegen zu dem Säuregemisch nur so viel  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zu, daß nur ein Teil der Säuren neutralisiert werden kann, so werden glücklicherweise zuerst quantitativ die stärkeren Dikarbonsäuren in die Thalliumsälze übergeführt. Aus solchen Gemischen lassen <sup>sich</sup> die Thalliumsälze der geraden wie der ungeraden Dikarbonsäuren in nahezu quantitativem Ausmaße isolieren. Dabei zeigt sich, daß die ungeraden Dikarbonsäuren viel gröbere, leichter abzutrennende Niederschläge bilden als die geraden. Im einzelnen wurde nach folgende Methodik verfahren:

Bei einem Gehalt von etwa 1% Dikarbonsäure wurden 10g Fettsäuren mit 2g  $\text{H}_2\text{CO}_3$  bei 100° so lange zusammengeschmolzen, bis jegliche Gasentwicklung aufgehört hatte (bei öfterem Umschwenken etwa eine halbe Stunde).

Das erstarrte Gemisch kann in verschiedener Weise weiterverarbeitet werden. Bei den bisherigen Versuchen erfolgte die Abtrennung der Fettsäuren und ihrer Thalliumsälze im abgebildeten Extraktionsapparat. Dabei werden die Poren der Fritte leicht durch den Niederschlag verstopft. Man überschichtet die Fritte deshalb zweckmäßigerweise mit einer Schicht Seesand. Das bewährt sich vor allem bei der Abtrennung ungerader Dikarbonsäuren. Die Salze der geradzahligen Dikarbonsäuren dagegen gehen z.T. durch Sandschicht und Fritte mit hindurch. Man ersetzt dann den Sand durch Kieselgur (mit Salzsäure behandelt und gegläht). Der Niederschlag wird dann quantitativ zurückgehalten, die Extraktion verläuft jedoch sehr langsam. (2 Tage)

Bei der Extraktion im Soxhlet gehen die feinkristallinen Niederschläge der geradzahligen dikarbonsäuren Salze z.T. durch die Hülse hindurch.

Die Benutzung eines Extraktionsapparates ist an sich nur bei vollständiger Neutralisierung der Fettsäuren nötig, (zuerst angewendetes Verfahren) da die große Gelbildungstendenz der  $\text{Hl}$ -Seifen einfaches Filtrieren unmöglich macht. Wendet man dagegen nur 25% des nötigen  $\text{H}_2\text{CO}_3$  an, so lassen sich die restlichen Fettsäuren und die  $\text{Hl}$ -Seifen glatt in  $\text{CCl}_4$  lösen und durch eine dichte Fritte filtrieren, ohne daß etwas vom Dikarbonsäuren Salz durchgesaugt wird.

allgemein elf  
20% in 1. H.  
für 1. H.  
an  $\text{H}_2\text{CO}_3$

Arbeitet man im Extraktionsapparat, so ergibt sich folgendes Verfahren: Man bringt das Reaktionsgemisch quantitativ unter Nachspülen mit heißem  $\text{CCl}_4$  in den Extraktionsapparat und extrahiert so lange mit  $\text{CCl}_4$ , bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit mit  $\text{H}_2\text{S}$  keinerlei Färbung mehr gibt. Dann ersetzt man den Kolben gegen einen gewogenen anderen Kolben und setzt die Extraktion mit Äther unter Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  fort. Die zurückgebliebenen dikarbonsauren  $\text{Fl}$ -Salze werden quantitativ zersetzt und die Dikarbonsäure in den Kolben gespült. Je nach Durchlaufgeschwindigkeit ist die Säure nach 1-2 Stunden vollständig extrahiert. Man verdampft nunmehr den Äther, zieht den Rückstand mit 50ccm Petroläther (Sdkt bis  $40^\circ$ ) aus, trocknet und wägt oder titriert den Rückstand.

Bei einfachem Abfiltrieren des Niederschlags löst man das Reaktionsprodukt in  $\text{CCl}_4$  (bei 10g Säure in etwa 250ccm), läßt eine halbe Stunde stehen, filtriert durch eine dichte Fritte und wäscht so lange mit heißem  $\text{CCl}_4$ , bis die Waschflüssigkeit mit  $\text{H}_2\text{S}$  keinerlei Färbung mehr gibt. Die Zersetzung erfolgt, indem man mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigten Äther so lange durch die Fritte saugt, bis das Salz vollständig zersetzt und alle Dikarbonsäure gelöst ist.

Die in dieser Weise begonnenen Versuche machten einen günstigen Eindruck, konnten aber leider nicht mehr zu Ende geführt werden. Als Extraktionsmittel hat sich in allen Fällen Tetrachlorkohlenstoff am besten bewährt.

Bei der Zersetzung mit  $\text{H}_2\text{S}$ /Äther blieben die Dikarbonsäuren vollständig erhalten, während bei Zersetzungsversuchen mit  $\text{CCl}_4$  immer kleine Mengen an Umwandlungsprodukten festzustellen waren.

Nach dem Extraktionsverfahren wurden in Modellversuchen folgende Ergebnisse erzielt:

Die angegebene Menge an Dikarbonsäure wurde mit 5g Laurin-, und je 2,5g Palmitin- und Stearinsäure vermischt und mit 2g  $\text{Fl}_2\text{CO}_3$  zur Reaktion gebracht.



Säure	eingewogene Menge	zurückgewogene Menge	zurücktitriert.
Adipinsäure	0,1006g	0,1052g = 105,7%	0,0994g = 99,4%
Pinelinsäure	0,1121g	0,1185g = 105,7%	0,1138g = 101,55%
Azelainsäure	0,1121g	0,1151g = 102,8%	0,1112g = 99,2%
Sebacinsäure	0,1210g	0,1264g = 104,4%	0,1242g = 102,6%
Dekamethylen-dikarbonsäure	0,1017g	0,0935g = 92%	0,0927g = 91%

Die Durchführung des Versuchs war bei der Dekamethylen-dikarbonsäure nicht ganz einwandfrei.

Die Titration der zurückgewonnenen Dikarbonsäuren wurde mit 0,2n methylalkoholischer Kalilauge vorgenommen. Die Diskrepanz zwischen gewogenem und titriertem Wert läßt vermuten, daß die Dikarbonsäuren noch kleine nicht saure oder Bestandteile oder Monokarbonsäuren enthalten.

Die Versuche mit den synthetischen Fettsäuren konnten noch nicht zu Ende geführt werden.

Ein Versuch mit W 1036 ergab folgendes Resultat: 20g Fettsäuren wurden mit 4g H<sub>2</sub>O, 50g wassergetrennt und nach dem Extraktionsverfahren behandelt. Sie ergaben 0,1980g Dikarbonsäuren. = 0,99%.



Stempel No. 10/6890

764

Weitere Versuche von Dr. Eumrich.

Säure	eingewogene Menge	zurückgewogene Menge	zurücktitriert
Dekamethylendi-carbonsäure	0,4078 g	0,3785 g = 94,98 %	0,3817 g = 95,78 %
"	0,1047 g	0,1011 g = 96,5 %	0,09476 g = 91 %
"	0,0524 g	0,0472 g = 90,1 %	0,0450 g = 85,9 %
Tetradekandi-carbonsäure	0,1040	0,1017 g = 97,8 % n. 3 x Auswaschen m.P.Ae. 0,0948 g = 91,2 %	0,09123 g = 87,7 %
Hexadekandi-carbonsäure	0,1016 g	0,0933 g = 91,8 %	0,08818 g = 86,79 %
Pimelinsäure	0,1039 g	0,1038 g = 99,9 %	0,083 g = 79,9 %

Als Schwierigkeit erwies sich das von Dr. Nebe angegebene Ausziehen des Aetherrückstandes mit Petroläther. Zieht man nur ein Mal in der Kälte mit Petroläther aus, so können u.U. Monocarbonsäuren zurückbleiben, zieht man öfters aus, kann sich ein Teil Dicarbonsäuren mitlösen.

Beispiel: Bestimmung der Tetradekandicarbonsäure:

Einwage	Zurückgewogen
0,1040 g	( 1 mal kalt mit 50 ccm Petroläther ausgezogen) 0,1017 g = 97,8 % (nochmals mit 50 ccm P.Ae. ausgezogen, unter Erwärmen) 0,1005 g (nochmals dasselbe) 0,0948 g = 91,2 %
Zurücktitriert wurden nach der letzten Wägung: 0,0912 g = 87,7 %	

Höhere Dicarbonsäuren lösen sich etwas in Petroläther; 100 ccm P.Ae. lösten 1,1 mg Tetradekandicarbonsäure in der Kälte. Ein weiterer Modellversuch wurde darüber angestellt, wie sich das



Thalliumsalz der Tetradekandicarbonsäure in  $\text{CCl}_4$  löst. 99,8 mg  
Salz wurden drei Mal mit je 100 ccm  $\text{CCl}_4$  ausgeschüttelt. Nach  
Abtrennen und Abdestillieren des  $\text{CCl}_4$  zeigte sich, dass 6 mg te-  
tradekansäures Thallium in  $\text{CCl}_4$  gelöst worden waren.

703