

Bestimmung von Kohlenwasserstoffen
in Fettalkoholen, insbesondere in Lorolen
(PC-Lorol und Kokoslorol)

Die Fettalkohole werden durch Umsetzung mit einem Kalikalkgemisch 1 : 2 zunächst bei 100° als Alkoholate gebunden und diese dann bei $250 - 280^{\circ}$ zu fettsauren Salzen oxydiert. Vorhandene Kohlenwasserstoffe werden dabei abdestilliert und in einer Vorlage mit Absorptionsgefäß festgehalten. Nach der Wägung wird das Destillat gegebenenfalls noch untersucht. Eine Aufarbeitung des Rückstandes kann bei Lorol-Untersuchungen unterbleiben, da unter den Versuchsbedingungen nichtflüchtige höhere Kohlenwasserstoffe hierin nicht vorhanden sind.

Apparatur:

Destillationssatz, bestehend aus Retorte, Haube und Vorlage mit angeschmolzenem Absorptionsgefäß gemäss Zeichnung. Das Absorptionsgefäß der Vorlage wird mit Paraffinstückchen gefüllt.

Elektrischer Ofen, zur Heizung der Retorte auf 100° und $250^{\circ} - 280^{\circ}$ regulierbar. Ein solcher Ofen kann aus einem 1 Liter-Becherglas, das mit Chromnickeldraht umwickelt und gut isoliert wird, behelfsmässig hergestellt werden.

Reagenzien:

Paraffin zur Beschickung des Absorptionsgefäßes der Vorlage.
Kalikalkgemisch 1 : 2, das wie folgt hergestellt wird:

Das käufliche KOH in Stangen, Plätzchen- oder Pulverform, das als trocken bezeichnet wird, enthält ca. 20 % Wasser und muss erst entwässert werden. Es wird im Eisen-, Nickel- oder Silbertiegel über freier Flamme erhitzt. Bald nach dem Schmelzen beginnt das Wasser unter heftigem Aufwallen zu entweichen. Ist alles Wasser verjagt, so beruhigt sich die Schmelze und wird klar. Man lässt sie unter Ausschluss von Feuchtigkeit erkalten, löst sie dann durch kräftiges Umsützen aus dem Tiegel, zer-

schlägt sie im Mörser und pulverisiert mit einer Schlagkreuzmühle. Das so gewonnene wasserfreie Kaliumhydroxyd wird mit zwei Gewichtsteilen gepulverten Calciumoxyds gemischt. Um ein Wiederfeuchtwerden zu verhindern, muss rasch gearbeitet und dann das Pulver in Vorratsflaschen zu 100 g aufbewahrt werden, welche mit Paraffin oder Siegelack zu dichten sind (Schutzbrille).

Ausführung:

Man gibt von 100 ccm in einer Messur abgemessenem Kalikalkpulver 30 ccm in eine Reibschale (Schutzbrille). Dann wägt man 10 - 12 g des zu untersuchenden Fettalkohols aus einem Wägegglas in die Reibschale ein, gibt noch 50 ccm Kalikalkpulver hinzu und verrührt die Masse zunächst mit einem Spatel. Das Gemisch wird sofort hart und kann nun mit einem Pistill verrieben werden. Dies hat sehr sorgfältig zu geschehen, und man überzeuge sich, dass sich keine Klumpen gebildet haben. Das Gemenge Kalikalk-Fettalkohol muss ~~ausfeinigt werden~~ sehen wie feiner Sand. Das Pulver wird durch einen weiten Trichter in den Apparat gemäß beiliegender Zeichnung gefüllt. Die aus der 100 ccm Messur noch übrigen 20 ccm Kalikalk benutzt man zum Ausreiben der Reibschale und füllt sie sorgfältig auf das Kalikalk-Lorolgemisch. Die gewogene Vorlage wird mittels Korkstopfen mit der Haube verbunden und diese auf die Retorte aufgesetzt. Die so verschlossene Retorte wird in den elektrischen Ofen 4 Stunden bei 100° gehalten. Der obere Teil der Retorte muss dabei aus dem Ofen herausragen. Er wirkt als Kühler, in dem sich leichter flüchtige Alkohole kondensieren und zurückfließen. Um eine Ueberhitzung zu vermeiden, ist es zweckmässig, den Ofen schon vor dem Einbringen der Retorte auf 100° zu regeln.

Nach der 4-stündigen Vorwärmzeit wird die Temperatur auf mindestens 250° bis höchstens 280° gesteigert. Hierbei muss eine Ueberhitzung unbedingt vermieden werden. Zweckmässigerweise wird deshalb die Heizung stufenweise geschaltet, wobei die Stufen um so kleiner genommen werden, je mehr man sich der Temperaturgrenze nähert. Die Hauptreaktionszeit dauert 8 Stunden. Der Destillationssatz wird danach aus dem Ofen genommen und so in eine Klammer gespannt, dass

das im Ablaufrohr befindliche wenige Destillat noch in die Vorlage tropft. Nachdem die Vorlage mit den erhaltenen Kohlenwasserstoffen gewogen ist, empfiehlt sich bei einem grösseren Gehalt an KW die Bestimmung der Hydroxylzahl zum Beweis, dass in der Vorwärmzeit die Alkoholatbildung ordnungsgemäss verlaufen ist und keine Fettalkohole mit übergegangen sind. Auch empfiehlt sich die Bestimmung der Carbonylzahl als Beweis, dass in der Hauptreaktionszeit keine Ketonisierung eingetreten ist.

Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe neben primären Alkoholen nach der Kalikalkmethode ist zu den angegebenen Bedingungen selbstverständlich nur dann möglich, wenn der Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe unter 280° liegt. Liegt er darüber, so muss entweder im Vakuum gearbeitet, oder es muss das Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion mit Aether extrahiert und der Kohlenwasserstoffgehalt weiter nach den üblichen Methoden der Fettbestimmung ermittelt werden.