

Bestimmung der Hydroxyl-Zahl von Alkoholen.1. Allgemeines.

Der Gehalt an freien alkoholischen Hydroxyl-Gruppen wird durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Bestimmung der hierbei von der Substanz aufgenommenen Essigsäuremenge ermittelt, wobei die Essigsäuremenge in mg Äquivalenten KOH ausgedrückt wird. Man versteht unter der Hydroxylzahl (OH-Zahl) die von 1 g der ursprünglichen Substanz aufgenommene Essigsäuremenge in mg KOH/g Substanz.

Behandelt man daher den zu untersuchenden Alkohol oder das den Alkohol enthaltende Gemisch mit einer Lösung von Essigsäureanhydrid in trockenem Pyridin, so tritt eine Acetylierung der alkoholischen OH-Gruppen ein und man kann den Verbrauch an Essigsäure anschließend durch Titration mit $\frac{N}{2}$ KOH bestimmen, nachdem man das nicht in Reaktion getretene Anhydrid mittels Wasser zersetzt hat.

Man verwendet keine eingestellte Kalilauge, sondern erfährt den Überschuß an Anhydrid durch einen parallel durchgeführten Blindversuch ohne Alkoholzusatz.

2. Reagenzien.

Acetylierungsgemisch: Man gibt 25 g Essigsäureanhydrid in einen 100 ccm fassenden Meßkolben und füllt mit reinstem Pyridin bis zur Marke auf; Toluol, puriss; $\frac{N}{2}$ alkoholische Kalilauge.

Man stellt sich die alkoholische Kalilauge in der Weise her, daß man je nach Bedarf, z.B. 28 g KOH in 1000 ccm Alkohol löst und diese Lösung mit Phenolphthalein als Indikator gegen chemisch reine Bernsteinsäure oder Oxalsäure einstellt.

3. Ausführung.

Als Reaktionsgefäß für die Acetylierung findet ein eiförmiges Kölbchen von etwa 120 ccm Inhalt Verwendung, das auf der Spitze steht und dessen breiteres oberes Ende einen Hals mit Schliff trägt. Auf den Schliff ist ein etwa 1 m langes Steigrohr aufgesetzt.

Man wägt in ein kleines, einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen von etwa 25 mm Länge und 6 mm l.W. ungefähr 1 g des zu untersuchenden Alkohols oder Alkoholgemisches ab (bei Alkoholen mit einer OH-Zahl über 300 genügt auch eine Einwage von 0,5 bis 0,7 g). Für die Wägung wird das Glasröhrchen in ein kleines Wägegläschen oder in einen durchbohrten Korkstopfen gesetzt. Man bringt nun das Röhrchen in das Acetylierungskölbchen, gibt mittels einer Pipette 5 ccm des oben erwähnten Acetylierungsgemisches hinzu und schwenkt vorsichtig um, bis alles gelöst ist. Hat man diese Bestimmungen öfters auszuführen oder handelt es sich um Serienbestimmungen, so verwendet man zum Abmessen des Acetylierungsgemisches zweckmäßiger De-ronabüretten oder eine Überlaufbürette nach Göckel.

Dann wird das Steigrohr aufgesetzt und das Kölbchen in einem Thermostaten (Ölbad o.ä.) 30 Minuten lang unter öfterem vorsichtigem Umschwenken auf 90° erhitzt. Nach dieser Zeit gibt man durch das Steigrohr 2 ccm Wasser in der Weise zu, daß im Steigrohr etwa anhaftende Spuren von Essigsäureanhydrid und Pyridin wieder in das Kölbchen zurückgespült werden. Dann erhitzt man noch 10 Min. bei 90° zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids und titriert sofort nach dem Abkühlen in dem Kölbchen mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer KOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag.

Die Blindprobe (ohne Alkoholzusatz) ist in der gleichen Weise und unter denselben Bedingungen parallel zu dem Hauptversuch anzusetzen.

4. Besondere Hinweise.

Diese Methode ist nur auf einwertige Alkohole anwendungsfähig.

Es ist selbstverständlich, daß der zu untersuchende Alkohol oder das Alkoholgemisch kein Wasser enthalten darf, weil dadurch ein Teil des Essigsäureanhydrids bereits zersetzt und nicht mehr zur Reaktion gelangen würde. Ist der Alkoholgehalt des zu untersuchenden Gemisches nur gering, so muß man die Einwage entsprechend vergrößern,

um nicht zu wenig $\frac{n}{2}$ KOH zur Titration verwenden zu müssen. Andererseits ist es vorteilhaft, um nicht zu große Mengen an alkoholischer Kalilauge beim Titrieren zu verbrauchen, wenn man mit Büretten mit $\frac{1}{20}$ ccm Einteilung mit Schellbach-Streifen arbeitet und in diesem Falle dann $\frac{n}{4}$ KOH anwenden kann.

Hat man laufend eine größere Anzahl von solchen Acetylierungsbestimmungen durchzuführen, so kann man an dem teuren Pyridin erheblich sparen, wenn man das oben erwähnte Acetylierungsgemisch mit dem gleichen Volumen Toluol puriss. verdünnt, nur muß man jetzt in Anbetracht der geringeren Konzentration des Essigsäureanhydrids die Reaktionsdauer im Thermostaten auf 60 Min. ausdehnen. Die anderen Bedingungen bleiben dieselben.

5. Berechnung.

28,05 = Äquivalentgewicht für $\frac{n}{2}$ KOH in mg KOH

a = verbr. cm³ $\frac{n}{2}$ KOH beim Blindversuch

b = " " " " Hauptversuch

f = Faktor der $\frac{n}{2}$ KOH

e = Einwage Alkohol in g.

$$\text{Hydroxylzahl (OH-Zahl)} = \frac{(a-b) \cdot f \cdot 28,05}{e}$$

Berechnung der theoretischen Hydroxylzahl.

1 Mol KOH ist einem Mol eines einwertigen Alkohols äquivalent, da beim Acetylieren 1 Mol Essigsäure verbraucht wird, die bei der Titration nicht mehr mitbestimmt wird.

1 Mol Alkohol ist also gleich 56,10 g KOH oder (nach der Definition der Hydroxylzahl) gleich

56 104 mg KOH.

Die theoretische Hydroxylzahl errechnet sich dann aus der Beziehung

$$\text{OH-Zahl} = \frac{56\ 104}{\text{Molgew. des Alkohols}}$$

6. Beispiel.

Bestimmung der OH-Zahl von n-Undecylenalkohol ($C_{11}H_{22}OH$)

Mol-Gew. = 170,17.

$$\text{Theor.OH-Zahl} = \frac{56,104}{170,17} = 330.$$

Verbraucht: a = 30,85 cm³ $\frac{n}{2}$ KOH für den Blindversuch,

b = 27,40 " " " " " Hauptversuch,

f = 1,48 Faktor der Kalilauge,

e = 0,4483 g Alkohol.

$$\text{Hydroxylzahl} = \frac{(30,85 - 27,40) \cdot 1,48 \cdot 28,05}{0,4483} = 319,5$$

$$\underline{\text{Hydroxylzahl} = 320.}$$

gez. Dr. Rottig.

Redigiert: gez. Dr. Tramm. gez. Dr. Henke-Stark.

Bestimmung der Hydroxyl-Zahl von Alkoholen.1. Allgemeines.

Der Gehalt an freien alkoholischen Hydroxyl-Gruppen wird durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Bestimmung der hierbei von der Substanz aufgenommenen Essigsäuremenge ermittelt, wobei die Essigsäuremenge in mg Äquivalenten KOH ausgedrückt wird. Man versteht unter der Hydroxylzahl (OH-Zahl) die von 1 g der ursprünglichen Substanz aufgenommene Essigsäuremenge in mg KOH/g Substanz.

Behandelt man daher den zu untersuchenden Alkohol oder das den Alkohol enthaltende Gemisch mit einer Lösung von Essigsäureanhydrid in trockenem Pyridin, so tritt eine Acetylierung der alkoholischen OH-Gruppen ein und man kann den Verbrauch an Essigsäure anschließend durch Titration mit $\frac{n}{2}$ KOH bestimmen, nachdem man das nicht in Reaktion getretene Anhydrid mittels Wasser zersetzt hat.

Man verwendet keine eingestellte Kalilauge, sondern erfährt den Überschuss an Anhydrid durch einen parallel durchgeführten Blindversuch ohne Alkoholzusatz.

2. Reagenzien.

Acetylierungsgemisch: Man gibt 25 g Essigsäureanhydrid in einen 100 ccm fassenden Meßkolben und füllt mit reinstem Pyridin bis zur Marke auf; Toluol, puriss; $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge.

Man stellt sich die alkoholische Kalilauge in der Weise her, daß man je nach Bedarf, z.B. 28 g KOH in 1000 ccm Alkohol löst und diese Lösung mit Phenolphthalein als Indikator gegen chemisch reine Bernsteinsäure oder Oxalsäure einstellt.

3. Ausführung.

Als Reaktionsgefäß für die Acetylierung findet ein eiförmiges Kölbchen von etwa 120 ccm Inhalt Verwendung, das auf der Spitze steht und dessen breiteres oberes Ende einen Hals mit Schliff trägt. Auf den Schliff ist ein etwa 1 m langes Steigrohr aufgesetzt.

Man wägt in ein kleines, einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen von etwa 25 mm Länge und 6 mm l.W. ungefähr 1 g des zu untersuchenden Alkohols oder Alkoholgemisches ab (bei Alkoholen mit einer OH-Zahl über 300 genügt auch eine Einwage von 0,5 bis 0,7 g). Für die Wägung wird das Glasröhrchen in ein kleines Wägegöläschen oder in einen durchbohrten Korkstopfen gesetzt. Man bringt nun das Röhrchen in das Acetylierungskölbchen, gibt mittels einer Pipette 5 ccm des oben erwähnten Acetylierungsgemisches hinzu und schwenkt vorsichtig um, bis alles gelöst ist. Hat man diese Bestimmungen öfters auszuführen oder handelt es sich um Serienbestimmungen, so verwendet man zum Abmessen des Acetylierungsgemisches zweckmäßiger ~~De-~~ ~~ronabüretten oder eine Überlaufbürette~~ nach Göckel.

Dann wird das Steigrohr aufgesetzt und das Kölbchen in einem Thermostaten (Ölbath o.ä.) 30 Minuten lang unter öfterem vorsichtigem Umschwenken auf 90° erhitzt. Nach dieser Zeit gibt man durch das Steigrohr 2 ccm Wasser in der Weise zu, daß im Steigrohr etwa anhaftende Spuren von Essigsäureanhydrid und Pyridin wieder in das Kölbchen zurückgespült werden. Dann erhitzt man noch 10 Min. bei 90° zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids und titriert sofort nach dem Abkühlen in dem Kölbchen mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer KOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag.

Die Blindprobe (ohne Alkoholzusatz) ist in der gleichen Weise und unter denselben Bedingungen parallel zu dem Hauptversuch anzusetzen.

4. Besondere Hinweise.

Diese Methode ist nur auf einwertige Alkohole anwendungsfähig.

Es ist selbstverständlich, daß der zu untersuchende Alkohol oder das Alkoholgemisch kein Wasser enthalten darf, weil dadurch ein Teil des Essigsäureanhydrids bereits zersetzt und nicht mehr zur Reaktion gelangen würde. Ist der Alkoholgehalt des zu untersuchenden Gemisches nur gering, so muß man die Einwage entsprechend vergrößern,

um nicht zu wenig $\frac{n}{2}$ KOH zur Titration verwenden zu müssen. Andererseits ist es vorteilhaft, um nicht zu große Mengen an alkoholischer Kalilauge beim Titrieren zu verbrauchen, wenn man mit Büretten mit $\frac{1}{20}$ cm Einteilung mit Schellbach-Streifen arbeitet und in diesem Falle dann $\frac{n}{4}$ KOH anwenden kann.

Hat man laufend eine größere Anzahl von solchen Acetylierungsbestimmungen durchzuführen, so kann man an dem teuren Pyridin erheblich sparen, wenn man das oben erwähnte Acetylierungsgemisch mit dem gleichen Volumen Toluolpuriss. verdünnt, nur muß man jetzt in Anbetracht der geringeren Konzentration des Essigsäureanhydrids die Reaktionsdauer im Thermostaten auf 60 Min. ausdehnen. Die anderen Bedingungen bleiben dieselben.

5. Berechnung.

28,05 = Äquivalentgewicht für $\frac{n}{2}$ KOH in mg KOH

a = verbr. cm³ $\frac{n}{2}$ KOH beim Blindversuch

b = " " " " Hauptversuch

f = Faktor der $\frac{n}{2}$ KOH

e = Einwage Alkohol in g.

$$\text{Hydroxylzahl (OH-Zahl)} = \frac{(a-b) \cdot f \cdot 28,05}{e}$$

Berechnung der theoretischen Hydroxylzahl.

1 Mol KOH ist einem Mol eines einwertigen Alkohols äquivalent, da beim Acetylieren 1 Mol Essigsäure verbraucht wird, die bei der Titration nicht mehr mitbestimmt wird.

1 Mol Alkohol ist also gleich 56,10 g KOH oder (nach der Definition der Hydroxylzahl) gleich

56 104 mg KOH.

Die theoretische Hydroxylzahl errechnet sich dann aus der Beziehung

$$\text{OH-Zahl} = \frac{56\ 104}{\text{Molgew. des Alkohols}}$$

6. Beispiel.

Bestimmung der OH-Zahl von n-Undecylenalkohol ($C_{11}H_{22}OH$)

Mol-Gew. = 170,17.

$$\text{Theor.OH-Zahl} = \frac{56,104}{170,17} = 330.$$

Verbraucht: a = 30,85 cm³ $\frac{n}{2}$ KOH für den Blindversuch,

b = 27,40 " " " " " " Hauptversuch,

f = 1,48 Faktor der Kalibrlänge,

e = 0,4483 g Alkohol.

$$\text{Hydroxylzahl} = \frac{(30,85 - 27,40) \cdot 1,48 \cdot 28,05}{0,4483} = 319,5$$

$$\underline{\text{Hydroxylzahl} = 320.}$$

gez. Dr. Rottig.

Redigiert: gez. Dr. Tramm. gez. Dr. Henke-Stark.