

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 19.

Zur Untersuchung von Gemengen an unverseifbarem und verseifbarem Fett.

Von

M. Hönig und G. Spitz.

(Aus dem Laborat. des Prof. Dr. J. Habermann.)

In Folge einer Bestimmung der österreichischen Versicherungsgesellschaften, dass das in den Schafwollwaarenfabriken in Verwendung zu ziehende, sogenannte Wollspicköl nur einen Maximalgehalt von 15 Proc. an unverseifbarem Fett enthalten darf, hat sich im Handelsverkehr mit diesem Artikel überhaupt diese Forderung auf den österreichischen Geschäftsplätzen als Norm ausgebildet, und sehr häufig tritt demzufolge an den technischen Chemiker in Österreich die Aufgabe heran, die unverseifbaren, bez. die verseifbaren Bestandtheile eines Fettes bez. Öles festzustellen.

Nicht selten hat es sich nun gezeigt, dass in strittigen Fällen, wo über die Gehaltsbestimmung eines Öles von 2 oder mehreren Chemikern Gutachten vorlagen, diese oft in ihren Angaben über den Gehalt an verseifbarem und unverseifbarem Fett, ferner auch an sonstigen Verunreinigungen, wie Wasser, Schlamm u. dgl. ausserordentlich von einander abwichen, trotzdem dass bei der Probenahme des Untersuchungsobjectes alle gebotene Vorsicht und Sorgfalt beobachtet worden war.

Die Ursache für diese in der Laienwelt zu den allereigenthümlichsten Commentaren Veranlassung gebende Thatsache kann offenbar nur in den verschiedenen Methoden gesucht werden, die heute noch zur Bestimmung der früher genannten Bestandtheile eines Fettes benutzt werden und es sei uns darum gestattet, im Nachfolgenden über unsere diesbezüglich gesammelten Erfahrungen Einiges zu berichten.

Die bisher in Vorschlag gebrachten Methoden können, wenn man von den für diesen Zweck absolut unbrauchbaren Jod- und Bromadditionsmethoden absieht, in folgende 3 Gruppen gesondert werden:

1. Das Öl wird mit alkoholischer Kalilauge verseift und durch Kochen oder Stehenlassen in der Wärme das unverseifbare Fett

abgeschieden. Die Abscheidung geschieht je nach der Natur des letzteren mehr oder weniger, jedoch niemals ganz vollständig; die Resultate fallen daher immer zu niedrig aus und es kann bei einem geringen Gehalt an unverseifbarem Fett vorkommen, dass gar keine Abscheidung erfolgt.

2. Die beim Behandeln des Öles mit alkoholischer Lauge erhaltene Seife wird entweder als solche, oder nach der Überführung in eine im Wasser unlösliche Seife getrocknet und hierauf mit Äther oder Petroläther extrahirt. Diese Methode gibt nur dann verlässliche Resultate, wenn die Seife vollständig getrocknet zur Extraction gelangt und wenn gleichzeitig der Umstand berücksichtigt wird, dass die selbst völlig trockene Seife im warmen Petroläther etwas löslich ist. Da nun einerseits das Trocknen der Seife, andererseits das Extrahiren derselben stets mühselig und zeitraubend ist, so kann diese Methode zur praktischen Ausführung nicht empfohlen werden.

3. Die durch Verseifen des Fettes gewonnene alkoholische Lösung wird wiederholt mit Petroläther ausgeschüttelt oder in einem entsprechenden Apparate extrahirt. Diese Methode liefert, wie schon Morawsky und Dembsky (Dingl. 1885, 39) gezeigt haben, bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln nicht nur untereinander gut übereinstimmende, sondern auch absolut richtige Resultate.

Wir haben uns bei unseren zahlreich ausgeführten Untersuchungen gleichfalls dieser Methode bedient und dieselbe durch eine kleine Abänderung derart vereinfacht, dass sie sich, ohne Beeinflussung ihrer Genauigkeit, in sehr kurzer Zeit durchführen lässt. Wenn man nach der Vorschrift von Morawsky und Dembsky arbeitet, so verursacht das Waschen der Petrolätherschicht mit Wasser, um die in Lösung überführte Seife wieder zu entfernen, einen ziemlichen Zeitverlust, weil die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten sehr langsam vor sich geht. Diese Verzögerung lässt sich nun leicht beheben, wenn man zum Waschen des Petrolätherauszuges statt reinen Wassers einen etwa 50 proc. Alkohol benutzt; die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten erfolgt dann ausserordentlich rasch.

Die von uns eingehaltene Bestimmungsmethode ist demnach folgende:

A. 7 bis 10 g Fett werden in einem Kölbchen mit 20 bis 25 cc concentrirter, alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von ebensoviel Alkohol etwa 2 Minuten lang, bei Anwesenheit von grösseren Mengen an schwer oder unverseifbarem Fett 5 bis 10 Minuten, bez. am Rückfluss! gekocht, hierauf 30 bis 40 cc Wasser hinzugefügt und nochmals aufgeköcht. Nach dem Abkühlen wird die Seifenlösung in einen Scheidetrichter gebracht, das Kölbchen mit 50 proc. Alkohol und dann mit etwa 50 cc Petroläther ausgespült, der Inhalt des Scheidetrichters kräftig durchgeschüttelt und hierauf der Ruhe überlassen. Der Petroläther trennt sich rasch und scharf von der alkoholischen Seifenlösung. Letztere wird abgelassen, der Petroläther mit je 10 bis 15 cc 50 proc. Alkohol 2 bis 3 mal gewaschen und die alkoholischen Waschflüssigkeiten mit der ursprünglichen Seifenlösung vereinigt. Der Petroläther wird sodann in ein trockenes, gewogenes Kölbchen entleert und das Ausschütteln der alkoholischen Seifenlösung mit Petroläther so oft wiederholt, bis der Petroläther auf Papier keinen Fettfleck hinterlässt. Jeder der Petrolätherauszüge wird zur Entfernung der geringen Mengen von aufgenommener Seife, wie früher angegeben, mit 50 proc. Alkohol gewaschen. In den meisten Fällen genügen 3 Ausschüttelungen mit Petroläther. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden abdestillirt, wobei zur Verhinderung des Stossens ein gewogenes Bimssteinstückchen zugesetzt werden kann.

Die letzten Reste des Petroläthers werden durch Erwärmen und Ausblasen entfernt und der Rückstand hierauf gewogen. Um diese letzte Arbeit möglichst abzukürzen, verwenden wir einen Petroläther, der durch Fractioniren des käuflichen Productes zwischen 50 bis 70° gewonnen wird. Im Falle kein leicht flüchtiges Mineralöl, welches am Petroleumgeruch erkannt wird, vorhanden ist, kann das dem Ausblasen stets vorangehende Erwärmen soweit gesteigert werden, dass schliesslich mit den letzten Petrolätherresten sichtbare Dämpfe zu entweichen beginnen, die man durch Zudecken des Kölbchens während des Abkühlens zurückhält. Der etwaige Verlust ist unbedeutend.

Ein Zeichen, dass sämmtlicher Petroläther verjagt ist, besteht darin, dass die Schaumbläschen auf der Oberfläche des Öles während des Erhitzens verschwinden.

Bei Anwesenheit grösserer Mengen unverseifbaren oder schwer verseifbaren Fettes (Talg o. dgl. m.) empfiehlt es sich, mit dem

so erhaltenen unverseifbaren Antheil die ganze Operation des Verseifens, Ausschüttelns u. s. w. zu wiederholen. Die zurückbleibende alkoholische Seifenlösung kann nach dem Verjagen des Alkohols zur quantitativen und qualitativen Bestimmung des verseifbaren Fettes nach bekannten Methoden verwendet werden.

Die Ausführung der oben angeführten Bestimmung kann bei einiger Übung in einer Stunde zu Ende geführt werden und ergibt, wie einige unten angeführte Analysen von künstlich hergestellten Gemischen beweisen, sehr gut übereinstimmende Resultate.

B. Wenn gleichzeitig nebeneinander mehrere solcher Bestimmungen ausgeführt werden sollen, dann erfordert das wiederholte Ausschütteln mit Petroläther und Waschen dieser Auszüge mit verdünntem Alkohol doch einen ziemlichen Zeitaufwand, und in solchen Fällen ziehen wir es vor, die Seifenlösung nicht mit Petroläther auszuschütteln, sondern continuirlich zu extrahiren, um einen einzigen Auszug zu gewinnen. Die nebenstehende Skizze versinnlicht den einfach herstellbaren Apparat, dessen wir uns zu diesem Zwecke bedienen.

Die wie früher durch Verseifen gewonnene Lösung, welche nach dem Verdünnen mit Wasser nicht mehr als 50 cc betragen soll, wird im Kölbchen mit etwa 20 cc Petroläther gut durchgeschüttelt und hierauf unter Nachspülen mit Petroläther und schliesslich mit 50 proc. Alkohol in den Extractionsraum A, in welchem man vorher eine etwa 1 cm hohe Schicht von kleinen Glasperlen *g* gebracht hat, derart eingefüllt, dass die Oberfläche der Seifenlösung noch etwa $\frac{1}{2}$ cm unter der Mündung des Ablaufrohres *h* zu stehen kommt. Hierauf wird der trichterförmige Einsatz *B* (der obere Theil eines geradstieligen Trichterrohres) eingesetzt, mit dem Extractionskölbchen *E* verbunden und vorsichtig noch etwa 20 cc Petroläther durch *B* eingegossen. Sodann wird der ganze Apparat mit einem Rückflusskühler in Verbindung gesetzt und der Petroläther solange im Sieden erhalten, bis die ablaufende Schicht vollkommen farblos und die Seifenlösung im Extractionsraum ganz klar erscheint. Dabei macht man stets die Beobachtung, dass die Petrolätherlösung im Kölbchen *E*, die anfangs völlig wasserhell ist, sich während des Kochens sehr bemerkbar trübt. Diese Trübung rührt von aufgenommener Seife her und um diese zu entfernen, wird nach beendeter Extraction der Inhalt des Kölbchens in einem Schütteltrichter, sowie früher, 2 bis 3 mal mit 50 proc. Alkohol gewaschen.

Man kann mit diesem Apparate in ähnlicher Anordnung, wie dies von A. Emmerring und G. Loges für Fettbestimmungen vorgeschlagen wurde, auf einmal mehrere Bestimmungen im Gange erhalten.

C. Handelt es sich darum, die Bestimmung des unverseifbaren Fettes nur mit annäherter Genauigkeit vorzunehmen, so kann man die Operation derart vereinfachen, dass die Bestimmung nur etwa 30 Minuten in Anspruch nimmt. Zu diesem Behufe verwenden wir zum Verseifen und Ausschütteln ein Kölbchen (Fig. 229). Das Kölbchen besitzt bis zum Halse einen Fassungsraum

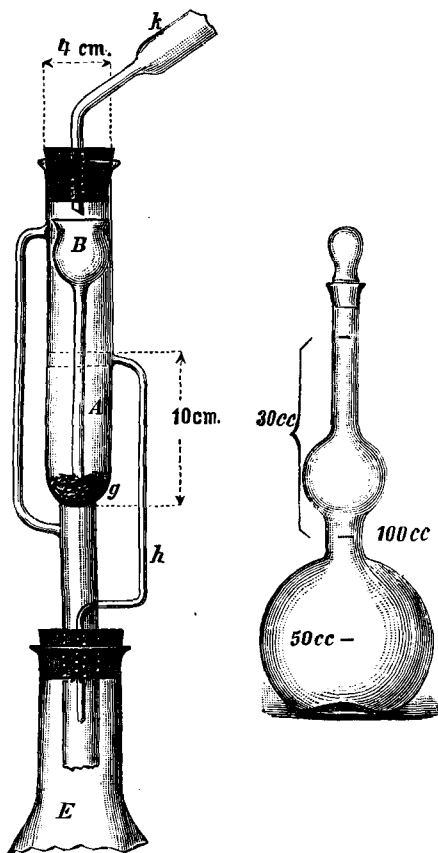


Fig. 228.

Fig. 229.

von etwa 100 cc und dieser Raum ist durch eine Marke in die Hälfte untergetheilt. Die beiden Marken am Halse begrenzen genau 30 cc.

Es werden 2 bis 3 g Fett, bei sehr hohem Gehalt an unverseifbarem Fett noch weniger, in das trockene Kölbchen gebracht, mit alkoholischer Kalilauge verseift, bis 50 cc mit Alkohol, bis 100 cc mit Wasser aufgefüllt und nach dem vollständigen Abkühlen genau bis zur Marke eingestellt. Nachdem man hierauf bis zur oberen Marke 30 cc Petroläther hinzugefügt hat, wird das Kölbchen verschlossen, kräftig wiederholt

durchgeschüttelt und abstehen gelassen. Von der Petrolätherschicht werden nun genau 20 cc abpipettirt, in einem gewogenen Kölbchen abdestillirt, der Rückstand gewogen und durch Umrechnung auf die Gesamtmenge bezogen. Es lassen sich auf diese Weise, wie die nachstehenden Beleganalysen zeigen, die ω the bis auf $\pm 0,5$ bis 1 Proc. genau ermittelt.

Unter- sucht nach Methode	Untersuchungs- object	Gehalt an unverseif- barem Fett Proc.	Gefunden unverseif- bares Fett Proc.
A.	Künstl. hergestelltes Gemenge	34,20	34,60
-	-	27,10	27,32
-	-	29,80	30,10
-	-	33,80	34,30
-	-	28,30	28,40
-	-	40,00	40,30
-	-	61,80	61,80
-	Baumöl	—	0,82
-	-	—	1,10
-	Stearinsäure	—	0,12
-	Extractöl	—	19,40
-	-	—	19,45
B.	Künstl. hergestelltes Gemenge	28,30	28,50
-	-	-	27,80
-	-	-	27,90
C.	Künstliches Gemisch	50,00	49,10
-	-	37,00	36,50
-	-	19,30	19,50
-	-	19,30	20,10
-	Elaïn	—	1,80

In vielen Fällen erweist es sich als nothwendig, den Gehalt eines Öles an Verunreinigungen (Wasser und Schlamm) zu bestimmen. Die Menge derselben kann durch Vermittlung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammon bis auf 30 Proc. gesteigert werden, ohne bei oberflächlicher Beobachtung besonders aufzufallen. Von der gut gemischten Probe werden etwa 20 g in ungefähr 100 cc Petroläther gelöst, die Lösung wird eine Stunde der Ruhe überlassen, hierauf durch ein tarirtes Filter mit der Vorsicht filtrirt, dass kein Wassertropfen auf's Filter gelangt, der Rückstand sowie das Filter mehreremal mit Petroläther gewaschen, mit denselben Vorsichtsmassregeln stets filtrirt und schliesslich, nachdem durch rasches Abblasen die letzten Reste von Petroläther entfernt wurden, Kölbchen und Filter gewogen. Der Gewichtsverlust des Kölbchens nach dem Trocknen ergibt den Wassergehalt, die Differenz mit der ersten Wägung den Schlamm. Der Petroläther der Fettlösung abdestillirt, schliesslich durch Erhitzen verjagt, ergibt ein gereinigtes Fett, welches mit Vortheil zur Analyse verwendet wird.

Der Wassergehalt kann auch dadurch bestimmt werden, dass man 15 bis 20 g Fett in Petroläther löst und die Lösung in eine Bürette, die man bis zur unteren Marke mit Wasser gefüllt hat, bringt. Nach längerem Abstehen wird der Wassergehalt direct abgelesen. Die Schlammmenge ergibt sich, wie oben, durch Filtriren der Lösung über ein tarirtes Filter, Waschen mit Petroläther, Trocknen und Wägen.

Brünn, K.-K. techn. Hochschule.

Ammonphosphat als Düngesalz.

Von

Dr. J. H. Vogel.

Bereits seit längerer Zeit hat mich der Gedanke beschäftigt, die beiden theuersten Bestandtheile in den künstlichen Düngemitteln, den Stickstoff und die Phosphorsäure, zu einem Salze, dem phosphorsauren Ammoniak in der Weise zu vereinigen, dass vom Standpunkte des Geschäftsmannes aus die Fabrikation eine lohnende würde. Zahlreiche diesbezügliche Versuche im Laboratorium und in der Praxis haben indessen bislang nicht zu einem in jeder Weise befriedigenden Resultate geführt. Hand in Hand mit diesen Versuchen über eine zweckmässige Gewinnung des Ammonphosphates begann ich, in Topfversuchen den Wirkungswerth eines allerdings auf recht umständliche Weise gewonnenen Ammonphosphates (etwa $\frac{3}{4}$ secundäres und $\frac{1}{4}$ primäres Salz) zu prüfen. Zur Controle waren in einer zweiten Versuchsreihe Stickstoff und Phosphorsäure in äquivalenten Mengen in Form von schwefelsaurem Ammoniak und Superphosphat gegeben worden, während der Versuchsreihe mit Ammonphosphat noch so viel Gyps beigemischt war, als in dem benutzten Superphosphat enthalten war, was zur Erlangung vergleichbarer Resultate um so nothwendiger erschien, als die benutzte Erde verhältnissmässig kalkarm war. Es waren von jeder Versuchsreihe 6 Culturen (Hafer) in Angriff genommen und ausserdem noch 2 Culturen mit der nämlichen Menge Ammonphosphat, jedoch ohne Gypszusatz. Gegen meine Erwartung blieben bis auf eine Ausnahme die mit Ammonphosphat gedüngten Culturen erheblich hinter denjenigen mit Superphosphat und schwefelsaurem Ammoniak zurück und zwar diejenigen mit Gypszusatz noch mehr als die anderen, trotz der Kalkarmuth des

Bodens. Diese auffällige Thatsache veranlasste mich, chemisch reines phosphorsaures Ammoniak im Laboratorium auf sein Verhalten gegen Gyps zu prüfen. Die Resultate der diesbezüglichen Versuche beabsichtige ich in Folgendem wiederzugeben.

Untersuchungsmethode. Ich suchte die Frage der Einwirkung des Gypses auf die Phosphate des Ammoniak in folgender Weise zu beantworten:

Die betreffenden Salze wurden bei Gegenwart von Wasser im Literkolben mit einander digerirt. Dann wurde zur Marke aufgefüllt, abfiltrirt und das Filtrat untersucht. In demselben konnten Ammoniak, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kalk vorhanden sein; im Rückstande die nämlichen Körper ausser dem Ammoniak. Die Zusammensetzung des Rückstandes konnte durch Rechnung leicht bestimmt werden, da die zu dem Versuche benutzten Salze vollständig analysirt wurden. Ausser der directen analytischen Bestimmung¹⁾ fraglicher Körper wurde das Filtrat noch nach folgendem, von mir ausgearbeitetem Versuchsplan untersucht: 100 cc des Filtrates wurden auf dem Wasserbade in gewogenen Platinschalen zur Trockne gebracht und dann 2 bis 3 Stunden im Trockenschranke bei 100 bis 105° erwärmt. Dann wurde gewogen. Das erhaltene Resultat ist von untergeordneter Bedeutung. Dasselbe bedeutet nicht immer ganz genau den wahren Gehalt an Trockensubstanz, da im Trockenschranke geringe Mengen Krystallwasser aus etwa in der Lösung befindlichem Gyps und ein Theil des Ammoniaks aus etwa vorhandenem secundären und tertiären Ammonphosphat in solcher Menge entweicht, dass der Hauptsache nach nur primäres Ammonphosphat zurückbleibt. Der wahre Trockensubstanzgehalt wird, wie weiter unten ersichtlich, durch Rechnung genau bestimmt.

Es wurden jedesmal 6 Bestimmungen des Trockenrückstandes ausgeführt. Nach dem Wägen wurde in 2 Rückständen das Ammoniak bestimmt; die Menge eines anderen Rückstandes wurde unter dem Mikroskop untersucht, während die übrigen 3 Trockenrückstände nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in den Trockenschrank zurückgestellt und dann sofort über freier Flamme erhitzt wurden und zwar zunächst in der Weise, dass die Platinschale nicht zur Rothglut gelangte, was durch fortwährendes Bewegen der Flamme leicht erzielt wurde. Als bald fand unter Zusammenschmelzen und vorübergehender Dunkelfärbung ein Entweichen von dicken, weissen Rauchwolken statt. Die Operation

¹⁾ Sämmtliche analytischen Bestimmungen sind doppelt ausgeführt worden.