

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 24.

Über kalte Verseifung, Verseifungs- und Reichert-Meißl'sche Zahlen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für
Handel und Industrie.)

Von

Dr. Rob. Henriques.

Wie in der vorhergehenden Notiz gezeigt wurde, gelang es, gewisse schwefelhaltige Öle in Petrolätherlösung mittels alkoholischer Natronlauge quantitativ zu verseifen. Der Gedanke lag nahe, das Verfahren zu einem allgemein gültigen zu gestalten und auf diese Weise in erster Linie die Köttstorfer'sche oder Verseifungszahl der Öle und Fette auf kaltem Wege zu bestimmen. Dies ist in der That gelungen: sämtliche Glyceride, die sich auf übliche Weise durch Kochen mit $\frac{n}{2}$ -Alkali verseifen lassen, konnten unter den im Folgenden mitgetheilten näheren Verhältnissen schon in der Kälte gespalten werden. Aber selbst schwer verseifbare Stoffe, wie Wachs und Wollfett, haben nach diesem Verfahren durchaus normale Zahlen ergeben. Für diese letzteren freilich muss ich mir noch eine weitere Prüfung an der Hand einer grösseren Reihe von Mustern vorbehalten, da es ja bekannt ist, dass nicht alle Wachs- und Wollfettarten sich gleich leicht verseifen lassen und es hiernach nöthig erscheint, das neue Verfahren für solche schwer verseifbaren Sorten besonders eingehend zu studiren.

Das neue Verseifungsverfahren ist ein höchst einfaches: die abgewogene Substanz wird in einem Kolben mit 25 cc Petroläther übergossen und nachdem Lösung eingetreten ist, mit 25 cc alkoholischer Natronlauge von etwa 4 Proc. ($=\frac{n}{1}$ -Lauge) versetzt. Als bald beginnt die Verseifung, welche sich in vielen Fällen durch die rasch auftretende Ausscheidung von Natronsalzen kenntlich macht und oft schon nach wenigen Stunden beendet ist. Zur Sicherheit lässt man aber die Analyse zweckmässig über Nacht, bei den schwer verseifbaren Wollfetten und Wachsen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die weitere Verarbeitung ist die

gewöhnliche: Zurücktitriren des Alkaliüberschusses mit wässriger $\frac{n}{2}$ -Salzsäure, unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator.

Nach Vollendung der kalten Verseifung findet sich bei vielen Ölen ein Theil der gebildeten Natronseifen ausgeschieden und der Gefässinhalt gelatinös erstarrt vor. Bei den flüssigen Ölen ist die Masse aber wenig consistent und wird von der $\frac{n}{2}$ -Salzsäure

leicht angegriffen und verflüssigt. Bei den festen Fetten dagegen ist der Salzkuchen bisweilen so fest, dass die Säure ihn nur schwierig durchdringen kann und so die Arbeit des Zurücktitrirens sich verlangsamt. Alsdann wärmt man den Kolben auf dem Wasserbad leicht an, nöthigenfalls unter Hinzufügung von mehr Alkohol, womit die erwähnte Schwierigkeit behoben ist.

Eine kleine Modification verlangt das Verfahren für die Wachsarten. Da diese in kaltem Petroläther nur spärlich löslich sind, die ungelösten Antheile aber leicht durch die sofort beim Alkalizusatz ausfallenden cerotinsäuren Salze umhüllt und der Verseifung entzogen werden können, so verfährt man hier so, dass man die Substanz in 25 cc Petroleumbenzin von höheren Siedepunkten (100 bis 150°) in der Wärme löst, alsdann sofort das alkoholische Natron zugibt und 24 Stunden in der Kälte stehen lässt.

Was die Menge der zur Bestimmung der Verseifungszahl angewandten Substanz betrifft, so möchte ich empfehlen, etwas mehr als bisher üblich, nämlich 3 bis 4 g zu verwenden, wenn dem nicht etwa Mangel an Substanz entgegensteht, was wohl nur selten der Fall. Bei Bestimmungen wie diese darf man die möglichen Abmessungs- und Titirfehler doch auf mindestens 0,1 cc $\frac{n}{2}$ -Lauge schätzen. Dieser Menge entspricht bei Verwendung von 1 bis 2 g Substanz, wie bisher üblich, eine Verseifungszahl von 2,8 bis 1,4. Die erhaltenen Verseifungszahlen können also um 1 bis 3 Einheiten differiren, während sich bei der von mir empfohlenen Menge die Differenzen bei genauer Arbeit innerhalb einer Einheit bewegen.

Es seien nun zunächst die Verseifungszahlen zusammengestellt, die ich bei einigen

Ölen und Fetten nach dem neuen Verfahren erhalten habe, daneben die Controlzahlen, die ich bei der Verseifung in der Wärme erhielt.

Nähere Erörterungen hierüber folgen.

Tabelle I. Verseifungszahlen.

	Kalte Verseifung	Warme Verseifung
Leinöl	195,3 195,0	195,0 193,5
Rüböl, Sorte I	178,6	178
Sorte II	176,4 175,5 176,4	176,6 176,8
Ricinusöl, Sorte I	186,0 186,3	185,9
Sorte II	186,4 185,8 186,1	186,6 185,8 186,1
Olivenöl	196,3 195,4 196,2 196,6	196 196,6 196,6
Cottonöl	198,7 199 198,7 198,7 198,6	199,2 200,0 201,6
Cocusöl	266,8	266,4
Rindermargarin	201,3 201,2 201,5	201 202,2 205,7
Butter, Sorte I	227,3	227
Sorte II	221,3	221
Wollfett	129,4 129,1 128,7	128,9
Lanolin anhydr.	90,4 90,6	90,7
Gelbes Bienenwachs	96,6 97,1 97,4	

Schliesslich sind auch noch ein paar Äther niedriger Fettsäuren auf dieselbe Weise verseift worden. Hier war die Verseifung schon nach zwei Stunden vollkommen beendet, so dass die neue Methode allgemein geeignet sein dürfte, um Säureäther der Fettreihe glatt zu verseifen. Es ergaben:

Tabelle II.

	Verseifungszahl	Theorie
Essigäther	640 636,6	636,4
Malonsäure-Athyläther	700,5 700,7	700

Auch Amylacetat wurde vollständig verseift, dagegen beispielsweise Salol in der Hauptsache in Salicylsäureäthylester übergeführt, während das angewandte NaHO zum grössten Theil unverändert blieb (angewandt auf 2,5 g Substanz 50,4 cc $\frac{n}{2}$ -NaHO; zurücktitrirt: 46,7 cc).

Zeigt nun das neue Verfahren vor dem bisher üblichen wirkliche Vortheile? Zu-

nächst will es mir scheinen, als ob eine Operation, bei der eine künstliche Wärmezufuhr unnöthig ist, an und für sich im Vortheil wäre. Demgegenüber fällt die längere Versuchsdauer wohl kaum in's Gewicht, da es praktisch sehr wohl ausführbar ist, die nöthigen Versuche Abends anzusetzen und dann Morgens die Titrations vorzunehmen. Des Weiteren aber zeigt die bisher übliche warme Verseifung auch noch eine Reihe von Übelständen, denen gewiss die beträchtlichen Abweichungen, die die von den verschiedenen Autoren bekannt gemachten Verseifungszahlen zeigen, ebenso sehr zuzuschreiben sind, wie den Verschiedenheiten der einzelnen Ölproben.

In der ersten Arbeit von Köttstorfer¹⁾ wird empfohlen, die Verseifung im bedeckten Becherglas und bei einer Temperatur vorzunehmen, bei der die alkoholische (etwa $\frac{n}{2}$) Lauge gelinde siedet; die Verseifung sei dann nach $\frac{1}{4}$ Stunde beendet. Dass diese Zeit durchaus nicht immer genügt, ist bekannt, und es ist deshalb später die Erweiterung gemacht worden, dass für schwerer verseifbare Fette die Zeit auf eine halbe Stunde auszudehnen sei. Auch diese Zeit genügt aber, wie ich mich überzeugt habe, durchaus nicht in allen Fällen, um die Verseifung vollkommen zu Ende zu führen, selbst bei den für nicht schwer verseifbar geltenden Ölen.

Um die Verseifung zu beschleunigen, wird ferner von vielen Chemikern so verfahren, dass der Kolben, in dem die Bestimmung vorgenommen wird, nur lose mit einem Trichter bedeckt, im siedenden Wasserbad erwärmt wird. Dabei verdampft ein bedeutender Theil des Alkohols und concentrirt sich die Lösung. Das sind aber Bedingungen, unter denen, wie man weiss, der Alkohol leicht von dem Alkali angegriffen und oxydirt wird. Ich habe einige diesbezügliche Versuche ausgeführt und gefunden, dass alkoholisches Natron von etwa $\frac{n}{2}$ -Stärke auch bei starkem Sieden nicht wesentlich verändert wird, während Ganznormallauge bei mässigem Sieden nur wenig, bei starkem aber recht erheblich im Titer sich ändert. Die folgenden Versuche sind am Rückflusskühler angestellt:

Tabelle III.

25 cc alkohol. Natron = $27,45 \frac{n}{2}$ -HCl:

$\frac{1}{4}$ Std. im lebh. Sieden 25 cc = $27,50 \frac{n}{2}$ -HCl
1 - - - - - 25 - = 27,45

¹⁾ Z. analyt. Ch. 1879, 18, 199.

25 cc alkohol. Natron = $55,25 \frac{n}{2}$ -HCl:

$\frac{1}{4}$ Std. im langs. Sieden	25 cc = $55,25 \frac{n}{2}$ -HCl
1 - - - -	25 - = 55,05
$\frac{1}{4}$ - - lebh. -	25 - = 55,15
1 - - - - a)	25 - = 54,55
	b) 25 - = 54,50

Die von mir zur Controle der bei der kalten Verseifung erhaltenen Zahlen vorgenommenen warmen Verseifungsversuche wurden deshalb gleichmässig mit $\frac{n}{2}$ -Lauge am Rückflusskühler ausgeführt und die Versuchsdauer auf eine ganze Stunde bei lebhaftem Sieden ausgedehnt.

Aber auch die so erhaltenen Zahlen zeigen bei einigen Ölen, wie aus der Tabelle ersichtlich, noch Abweichungen nicht nur von den Zahlen der kalten Verseifung, sondern auch untereinander. Es rührt dies daher, dass das alkoholische Natron beim Kochen einige Glyceride allmählich tieferwirkend angreift, wie die starke Dunkelfärbung schon auf's Deutlichste zu erkennen gibt. Es wurde das hauptsächlich beim Cottonöl und Rindermargarin bemerkt, aber auch Wollfett und Lanolin geben beim warmen Verseifen sehr dunkle Lösungen. Da hier nun die warme Verseifung recht wechselnde Zahlen ergab, die meist etwas höher lagen als die der kalten Verseifung, bei dieser letzteren die Laugen aber stets hell blieben, von unverseiften Antheilen nichts aufzufinden war und die erhaltenen Zahlen auf's Beste übereinstimmen, so muss man wohl die kalte Verseifung als die richtigere ansehen. — Etwas anders liegt die Sache beim Ricinusöl. Hier wurden, als die warme Verseifung auf dem Wasserbad ausgeführt wurde, stets Werthe gefunden, die niedriger lagen als die der kalten Verseifung, zwischen 182 und 185, und erst als auf freiem Feuer verseift wurde, die Lauge also eine Stunde in lebhaftem Sieden sich befand, konnten höhere Zahlen, die wie die der kalten Verseifung eng um 186 lagen, erhalten werden. Das Ricinusöl ist also durchaus nicht so leicht verseifbar, als sonst wohl angenommen wird, und die in der Litteratur niedergelegten Verseifungszahlen, zwischen 176 (Allen) und 183 (Itallie) liegend, dürften zu niedrig sein. — Bei der Verseifung des Wachses pflegt man, in Modification der Angaben von Hübl, die alkoholische Alkalilauge auf dem Wasserbade stark einzuengen, bevor man die Verseifung als beendet betrachtet; dass hierbei ebenfalls Fehler unvermeidlich sind, folgt aus dem bereits Erörterten von selbst. Der Benedikt'schen Methode der Bestimmung von Verseifungszahlen der Wachse ist

ein solcher Vorwurf nicht zu machen, doch dürfte die Methode der kalten Verseifung, wenn sie sich wirklich für alle Wachsorten bewährt, als der einfacheren der Vorzug zu geben sein. — Über die Verseifung der Wollfette ist jüngst eine sehr eingehende Arbeit von Herbig²⁾ erschienen, der nachzuweisen sucht, dass nur einige Sorten sich mit $\frac{n}{2}$ -Alkali am Rückflusskühler vollkommen verseifen lassen, während bei anderen eine Druckbehandlung mit 2 n-Lauge nöthig sei. Eine Discussion über diese, mir nicht überall unanfechtbar erscheinenden Angaben möchte ich verschieben, bis mein diesbezügliches Material sich vermehrt hat³⁾.

Vor einiger Zeit ist von Kossel, Obermüller und Krüger⁴⁾ ein neues Verseifungsverfahren bekannt gegeben worden, das auf der Anwendung von Natriumalkoholat oder metallischem Natrium beruht und entweder in alkoholischer Lösung in der Wärme oder in ätherisch-alkoholischer in der Kälte ausgeführt wird. Die Autoren haben übersehen, dass, wie im Obigen gezeigt, einfache alkoholische Natronlauge ebenso energisch wirkt, wie das von ihnen verwandte Alkoholat, sie hätten anderenfalls das Wesentliche meiner Resultate vorwegnehmen können. Auch die etwas künstliche Erklärung, die Kossel und Krüger, an der Hand Claisen'scher Arbeiten, dem zwischen Glyceriden und Alkoholaten sich abspielenden Process haben geben wollen, wird überflüssig und Obermüller's Ansicht bestätigt sich, dass diese Reaction in zwei leicht zu übersehenden Stadien verläuft, erstens der Bildung von Glycerinnatrium und Fettsäureäthyl-(methyl- u. s. w.)äther (s. u.) und zweitens der Verseifung des letzteren durch Natronhydrat, das sich durch Zersetzung des Glycerinnatrons durch vorhandenes Wasser gebildet hat. Die Bestimmung von Verseifungszahlen mit Natriumalkoholat in der Kälte haben Kossel und seine Mitarbeiter nicht näher verfolgt, wohl aber diejenige einer Reihe von Hohner'schen Zahlen (Gehalt an unlöslichen Fettsäuren). Dass sich solche auch und zwar bequemer nach meiner Methode bestimmen lassen, bedarf kaum der Angabe und bestätigender Versuche.

²⁾ Dingl. 292, 42.

³⁾ Im Begriff, diese Arbeit fortzusenden, empfangen ich Kenntniss zweier kurzer Notizen von J. Lifschütz (Pharmzg. 40, 643 u. 695), der sich gegen Herbig's Mittheilungen wendet und aus Gründen, denen ich im Wesentlichen zustimmen muss, die Resultate der Druckverseifung verwirft.

⁴⁾ Z. f. physiol. Chem. 14, 599; 15, 321; 16, 152.

Die mit den Verseifungszahlen erhaltenen Resultate, speciell soweit sie die Leichtigkeit betreffen, mit der die niederen Fettsäureäther gespalten werden, legten es nahe, das Princip der kalten Verseifung auch auf andere analytische Bestimmungsmethoden auszudehnen, und hier bot insbesondere die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl ein passendes Object. Wie bekannt, verseift man bei dieser für die Butteruntersuchung wichtigsten Methode die Butterproben mit alkoholischer Alkalilösung. Hier tritt der Übelstand auf, dass kleine Theile der flüchtigen Fettsäuren in Form ihrer Äther verbleiben und sich der Bestimmung entziehen. Die dagegen von H. Kreis empfohlene Methode der Zersetzung des Butterfettes mit concentrirter Schwefelsäure vermeidet freilich diesen Übelstand, leidet dafür aber an anderen, die ihre allgemeine Einführung trotz der Modificationen, die Pinette, Prager und Stern, Micko, Bunte, Lobry de Bruyn ihr gegeben haben, bisher verhinderte. Diese Ätherbildung bei der ursprünglichen Methode lässt sich nun vollkommen vermeiden, wenn man die Verseifung des Butterfettes in der Kälte vornimmt. Nicht als ob die mit dem gleichen Material erhaltenen Resultate dann wesentlich besser übereinstimmten als bei dem alten Verfahren; bekanntlich ist die Übereinstimmung auch hier bei peinlich gleichmässigem Arbeiten eine recht befriedigende. Differenzen bis etwa 0,5 Einheiten lassen sich aber auch nach der neuen Modification nicht vermeiden. Dagegen stellt sich der Durchschnittswerth bei der kalten Verseifung stets um einige Zehntel höher als bei der warmen, und da das Verfahren ausserdem noch als Vereinfachung gelten kann, so dürfte es den Vorzug verdienen.

Die Verseifung nehme ich in Porzellanschalen vor, in denen 5 g des Fettes mit 25 cc Petroläther und 25 cc etwa vierprocentiger alkoholischer Natronlauge über Nacht bedeckt stehen gelassen werden. Bald nach Zugabe des Alkali tritt der Buttersäureäthergeruch deutlich auf, um dann aber wieder zu verschwinden. Es zeigt das, dass die Ätherbildung hauptsächlich zu Anfang der Verseifung statthat, indem wohl der Glycerin- direct durch den Äthylrest verdrängt wird. Am nächsten Morgen wird die petrolätherisch-alkoholische Flüssigkeit rasch auf dem Wasserbad verdampft und das Salzgemisch, zweckmässig unter Bearbeitung mit einem Pistill, zur staubigen Trockne gebracht. Es geht dies leicht vor sich, und einen durch etwa aufgenommene Kohlensäure hervorgerufenen Übelstand habe ich nie be-

merken können. Die diesbezüglichen Befürchtungen Wollny's⁵⁾ sind auch früher bereits von v. Raumer⁶⁾ als grossentheils unbegründet nachgewiesen worden. Das trockene Salzgemisch wird alsdann in das Destillationsgefäss übergeführt und die Schale mit dem zum Lösen vorgeschriebenen Quantum Wasser nachgespült. Im Übrigen verfährt man wie üblich. Die von mir gefundenen Zahlen lasse ich folgen.

Tabelle IV.
Reichert-Meissl'sche Zahlen.

		Kalte Verseifung		Altes Verfahren	
		Gefunden	Mittel	Gefunden	Mittel
Berliner Markt-					
butter	No. 1	30,6		30,0	
		30,4	30,6	30,2	30,1
		30,9			
desgl.	No. 2	25,3		24,4	
		25,3	25,3	24,7	24,55
Königsberger					
Butter		26,2		25,1	
		26,0	26,0	24,4	
		25,8		26,3	25,4
				25,8	
Prima Margarine		1,20		0,91	
		1,34	1,27	0,95	0,93
Mischbutter, im					
Laboratorium					
hergestellt		8,9		8,8	
		9,3	9,1	8,5	8,65

Ich glaube hiernach die durch die kalte Verseifung bedingte Modification bestens empfehlen zu können.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. Carl Wolff, danke ich auch an dieser Stelle für seine werthvolle Unterstützung bei Ausführung der vorstehenden Versuche.

Berlin, November 1895.

Unorganische Stoffe.

Cyanguengewinnung. H. Aitken (D.R.P. No. 84 078) empfiehlt zur Darstellung von Cyan und Cyanverbindungen bei solchen Processen, bei welchen, wie z. B. bei der Darstellung von Eisen, von Leuchtgas u. s. w., kohlenhaltiges Material oder solche Stoffe, welche Ammoniak, Stickstoff oder deren Verbindungen enthalten, erhitzt werden, einen Doppelschachtöfen.

Derselbe besteht aus zwei Schachtöfen A (Fig. 281), welche je mit einem Beschickungskonus P, einer Öffnung B für die Schlacken und einem Abstichloch k für das geschmolzene Metall, wenn solches vorhanden ist, versehen sind. Eine Klappe p schliesst den

⁵⁾ Milchzg. 1887, 16, 609.

⁶⁾ Arch. f. Hyg. 1888, 8, 407.