

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 12.

## Zur Analyse des Wollfettes.

Von

Ferdinand Ulzer und Heinrich Seidel.

W. Herbig und F. v. Cochenhausen<sup>1)</sup> haben eine Reihe von Abhandlungen über die Analyse und die Zusammensetzung des Wollfettes veröffentlicht, und sich eingehend mit dem Studium der Verseifung des Wollfettes bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge verschiedener Concentration, bei directem Erhitzen am Rückflusskühler und beim Erhitzen mit derselben unter Druck beschäftigt. Wir haben eine grosse Anzahl von Analysen von Wollfetten ausgeführt und es versucht, gleichfalls durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge zu übereinstimmenden vollständigen Verseifungszahlen zu gelangen, und haben ebenfalls die Verseifung des Wollfettes durch directes Erhitzen am Rückflusskühler und diejenige durch Erhitzen unter Druck in Kupferröhren mit Schraubenverschluss, wie solche Röhren auch von Herbig und von v. Cochenhausen benutzt wurden, vorgenommen. Nachdem jedoch die genannten Röhren oft undichten Verschluss zeigten, und die der alkoholischen Kalilauge wegen unangenehme Bleidichtung nicht umgangen werden konnte, haben wir es vorgezogen, kupferne Röhren herstellen zu lassen, welche einerseits durch eine kupferne Kapsel verschlossen waren, welche letztere an das Rohr mit Silber angelöthet war. Diese Röhren wurden mit der zur Verseifung dienenden alkoholischen Kalilauge und dem Fett beschickt, in Glasröhren eingeschmolzen und im Gattermann'schen Schiessofen, welcher derart schief gestellt wurde, dass die Flüssigkeit nicht aus den Kupferröhren ausfliessen konnte, erhitzt. Wir konnten bei diesen Versuchen bei Verwendung von reiner ungefärbter Kalilauge jedoch wegen der in der Herbig-v. Cochenhausen-Lifschütz'schen (Pharmzg. 1895, 643 u. 694) Controverse oft erwähnten Ursachen (der Einwirkung des Ätzkalis auf den Alkohol, der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf das Glas, der Schwierigkeit der Manipulation mit so

concentrirten Kalilaugen u. s. w.) nicht zu vollständigen Verseifungszahlen gelangen, welche für analytische Zwecke eine hinreichende Übereinstimmung zeigten. v. Cochenhausen (Z. anal. 1896, 112) beschränkt sich dementsprechend in technisch-analytischer Beziehung bei der Bestimmung der Verseifungszahl des Wollfettes nur auf den durch Kochen mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge verseifbaren Antheil.

Wir haben es nun versucht, anstatt die Verseifungszahl zu bestimmen, bei der Analyse des Wollfettes so vorzugehen, wie dies Benedikt und Mangold (Chemzg. 1891, 15) bei der Ermittlung der sogenannten „Gesammtsäurezahl“ im Bienenwachs thun. Die Ermittlung der „Gesammtsäurezahl“ empfiehlt sich in Fällen, wo man es mit schwer verseifbaren Estern zu thun hat, und ist insbesondere auch dann auszuführen, wenn neben dem verseifbaren Antheil eine grössere Menge von „Unverseifbarem“ vorhanden ist.

Unter „Gesammtsäurezahl“ versteht man diejenige Menge von Kalihydrat in Zehntelprocenten, welche jene Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen zur Neutralisation bedarf, die man erhält, wenn das Wachs (in unserem Falle das Wollfett) verseift und die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt wird. Wir wollen diese Mischung als „aufgeschlossenes Wollfett“ bezeichnen, erwähnen jedoch schon hier, dass dasselbe die in dem Wollfett vorhandenen flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren, auf welche wir später noch zurückkommen werden, nicht mehr enthält.

Wir haben zur Ermittlung der „Gesamtsäurezahl“ zweckmässig 20 g Kalihydrat in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350 bis 500 cc Inhalt in 20 cc Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, in dieselbe 20 g des am Wasserbad geschmolzenen Wollfettes eingerührt, etwa eine Minute unter sehr gutem Umrühren gekocht, hierauf die Schale auf dem Wasserbade weiter erhitzt, und bis zum Entstehen eines dicken gleichmässigen Seifenbreies weiter gerührt und alsdann, um die Verseifung vollständig zu machen, die Schale noch durch 2 Stunden hindurch in einen Wasserdampftrockenschrank gestellt.

Die Seifenmasse wurde alsdann durch dauerndes Kochen in etwa 250 cc Wasser

<sup>1)</sup> Dingl. 292, 42 u. 66; 297, 135 u. 160; 298, 118; 292, 91 u. 112; 299, 233.

(unter fortwährendem Ersatz des verdampfenden Wassers) gelöst und hierauf mit 40 cc vorher mit Wasser etwas verdünnter Salzsäure angesäuert. Nachdem die obenauf schwimmende Fettschicht klar geworden war, wurde sie erstarren gelassen, abgehoben, mit Wasser ausgekocht, und das Auskochen mit Wasser noch so lange wiederholt, bis die wässrige Schicht keine saure Reaction mehr zeigte. Der alsdann abgehobene, mit Fliesspapier getrocknete Fettkuchen wurde im Dampftrockenschrank völlig getrocknet und von demselben die „Gesamtsäurezahl“ in der von Benedikt und Mangold<sup>2)</sup> angegebenen Weise ermittelt.

Drei hintereinander bestimmte „Gesamtsäurezahlen“ für australisches Wollfett ergaben die Resultate: 100,2, 100,9 und 101,9 und drei „Gesamtsäurezahlen“ von südamerikanischem Wollfett wurden zu 96,4, 96,7 und 96,9 gefunden. Ausserdem wurden von australischem Wollfett und südamerikanischem die Reichert-Meissl'schen Zahlen, welche ein Maass für die vorhandenen flüchtigen Fettsäuren geben, bestimmt und zu 6,7 bez. 9,9 gefunden, aus welchen Daten sich der Gehalt der Wollfette an flüchtigen Fettsäuren zu beiläufig 2 bis 3 Proc. berechnen lassen würde.

Wir sind nach den vorstehenden Ausführungen der Ansicht, dass für die technische Analyse des Wollfettes die Bestimmungen der Säurezahl (in der von v. Cochenhausen angegebenen Weise), der „Gesamtsäurezahl“, der Jodzahl (bez. auch der Jodzahl der Fettsäuren), der Reichert-Meissl'schen Zahl und vielleicht auch die gewichtsanalytische Bestimmung des unverseifbaren Antheiles maassgebend sind.

Aus dem Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbe-Museums in Wien.

## Über die Bestimmung der Verbrennungswärme der Heizmaterialien.

Von

Walther Hempel.

In der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie Bd. 46 Heft 482 ist von Konrad Kroeker eine Abhandlung erschienen „über die Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme der Heizmaterialien“. In dieser Arbeit schlägt Kroeker eine Veränderung an der Construction der Verbrennungsapparate vor, die von Berthelot,

Mahler und mir für diesen Zweck gegeben worden ist<sup>1)</sup>.

Kroeker zeigt, dass bei der Beurtheilung des Heizwerthes eines Brennmaterials zum Zweck des Betriebes von Dampfkesseln und Feuerungsanlagen, wo die Gesamtverbrennungswärme desselben natürlich nie in Frage kommt, da ja die gebildeten Gase mit einer Temperatur, die höher als der Siedepunkt des Wassers liegt, in den Schornstein entweichen, es unumgänglich nöthig ist, eine Bestimmung der Gesamtwassermenge zu machen, die bei der Verbrennung zur Ausscheidung gelangt. Da das Wasser nach der gebräuchlichen Annahme 600 Calorien für die Gewichtseinheit bei seinem Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand zu seiner Verdampfung erfordert, so zeigt es sich natürlich, dass bei hohengehaltenen an chemisch gebundenem Wasserstoff und Sauerstoff des Brennmaterials, wie es zum Beispiel beim Holz und bei den lignitartigen Braunkohlen der Fall ist, der absolute Wärmeeffect des Materials keineswegs proportional der Wärmemenge ist, die in einer gewöhnlichen Feuerung nutzbar gemacht werden kann. Diese Erkenntniss ist natürlich durchaus nicht neu, die bekannte Formel von Dulong:

$$C = 8080 + \left(H - \frac{O}{8}\right) 34462 + 2500 S - 600 W,$$

wo C den Kohlenstoff, H den Wasserstoff, O den Sauerstoff, S den Schwefel und W den Gesamtwassergehalt der Kohle bedeutet, hat diesem Umstand, indem 600 W abgezogen werden sollen, stets Rechnung getragen. Nichtsdestoweniger ist es sehr verdienstlich, dass diese Thatsache den Fachgenossen ins Gedächtniss gerufen worden ist, da die Versuchsung nahe liegt, den Werth von Brennmaterialien einfach nach dem absoluten Wärmeeffect beurtheilen zu wollen.

Kroeker schlägt vor, man solle die Verbrennungsautoclave mit 2 Ventilen versehen, von denen das eine mit einem schwachen Platinrohr in Verbindung ist, welches bis auf den Boden der Bombe geht. Er schlägt ferner vor, man solle den Brennstoff in gewöhnlicher Weise im Calorimeter untersuchen und dann die Bombe mit einem gewogenen Chlorcalciumrohr verbinden, die Bombe in ein Ölbad stellen und durch Erhitzen auf 105° und durch Einleiten eines trockenen Gasstromes durch das mit dem Platinrohr verbundene Ventil das Wasser in das Chlorcalciumrohr überführen und durch Wägung bestimmen.

<sup>2)</sup> Benedikt, Analyse der Fette u. Wachsarten S. 441.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 327 d. Z. D. Red.