

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 12.

Beiträge zur Fettanalyse.

Von

Dr. W. Fahrion.

Die unverseifbaren Bestandtheile eines Fettes werden in der Regel in der Weise bestimmt, dass die alkalische, wässrig-alkoholische Seifenlösung mit Petroläther ausgeschüttelt wird. Hönig und Spitz (d. Z. 1891, 565) haben gezeigt, dass hierbei richtige Resultate erhalten werden, vorausgesetzt, dass das Ausschütteln oft genug wiederholt und die Petrolätherauszüge durch Waschen mit verdünntem Alkohol von der aufgenommenen Seife befreit werden. Ich habe nun gefunden, dass das Ausschütteln vortheilhafter mit der neutralen als mit der alkalischen Seifenlösung vorgenommen wird, weil einerseits die unverseifbaren Substanzen in neutralen Seifenlösungen weniger löslich sind als in alkalischen, andererseits der Petroläther von alkalischen Seifen mehr aufnimmt als von neutralen.

Zum Beweis hierfür habe ich znnächst bei Zimmertemperatur einige Löslichkeitsversuche mit einem Mineralöl vom spec. Gew. 0,910 angestellt, welche folgende Resultate ergaben. 25 cc eines vollständig neutralen 80proc. Alkohols lösten 47,5 mg Öl. Durch Zusatz von 1 Tropfen Normal-salzsäure sank die Löslichkeit auf 41,5 mg. 25 cc einer alkoholischen Fettsäurelösung (3,858 g käufliches Olein in 100 cc 80proc. Alkohol) lösten nur 1 mg, 25 cc einer neutralen Seifenlösung (3,858 g Olein in Form des Natriumsalzes in 100 cc 80proc. Alkohol) 61,5 mg und endlich 25 cc einer alkalischen Seifenlösung (3,858 g Olein mit der doppelten Menge des zur Neutralisation erforderlichen Ätznatrons in 100 cc 80proc. Alkohol) 81,5 mg Mineralöl. Die Löslichkeit des letzteren in 80proc. Alkohol war somit durch das Hinzutreten der neutralen Seife um etwa 30 Proc., durch dasjenige der alkalischen Seife um etwa 70 Proc. gestiegen. Diese grössere Löslichkeit macht sich bei der Bestimmung des Mineralöls in Fettgemischen dadurch geltend, dass eine alkalische Seifenlösung öfter mit Petroläther ausgeschüttelt werden muss als eine neutrale. Dies ergibt sich aus folgendem Versuch.

Es wurde ein Gemisch von genau gleichen Theilen des oben erwähnten Mineralöls und eines Thrans hergestellt, dessen Gehalt an Unverseifbarem durch wiederholte Bestimmungen zu 1,70 Proc. ermittelt worden war, sodass sich für das Gemisch 50,85 Proc. Unverseifbares berechnen. Von diesem Gemisch wurden zweimal je 2 bis 3 g verseift und die trockene alkalische Seife in 80proc. Alkohol gelöst. Im ersten Fall wurde die Seifenlösung direct mit Petroläther ausgeschüttelt, die einzelnen Auszüge mit je 10 cc 80proc. Alkohol gewaschen und letzterer jedesmal wieder mit der Seifenlösung vereinigt. Zur vollständigen Erschöpfung der alkalischen Seifenlösung waren 6 Ausschüttelungen mit je 20 cc Petroläther nöthig, welche 46,90, 1,92, 0,62, 0,40, 0,22, 0,10, zusammen also 50,16 Proc. Unverseifbares ergaben. Im zweiten Fall wurde die Seifenlösung zunächst mit Normalnatron genau neutralisirt und erst hierauf mit Petroläther ausgeschüttelt. 3 Ausschüttelungen mit je 20 cc, von denen wiederum jede mit 10 cc 80proc. Alkohol gewaschen wurde, ergaben 49,59, 0,56, 0,12, also insgesamt 50,27 Proc. Unverseifbares. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass im zweiten Fall durch die Neutralisation mit wässriger Lauge eine Verdünnung des Alkohols und damit eine geringe Verminderung der Löslichkeit des Mineralöls eingetreten war. Dass die Concentration des Alkohols auch noch in anderer Weise eine Rolle spielt, wird später gezeigt werden.

Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass in beiden Fällen ein geringer Theil des Mineralöls nicht wieder gefunden worden ist. Dies kann zwei verschiedene Ursachen haben. Einerseits erleiden die Kohlenwasserstoffe — wie dies Henriques (d. Z. 1897, 398) auch für verschiedene Alkohole nachgewiesen hat — bei der Einwirkung alkoholischer Lauge eine geringe Oxydation, es bilden sich Säuren, welche der Seifenlösung durch Petroläther nicht mehr entzogen werden. Ich habe das wiederholt erwähnte Mineralöl längere Zeit mit einem Überschuss 8proc. alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf das Ganze mit 80proc. Alkohol und Petroläther in Lösung gebracht, die alkoholische Lösung mit Petroläther vollständig

erschöpft, dann mit Wasser stark verdünnt (wobei nicht die geringste Trübung eintrat), mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess in einem Fall 0,28 Proc., in einem zweiten Fall 0,44 Proc. des angewandten Öls an Säuren. Ein anderes Mineralöl vom spec. Gew. 0,855 lieferte bei derselben Behandlung 0,38 Proc. Säuren.

In zweiter Linie enthalten viele Mineralöle unter 100° flüchtige Kohlenwasserstoffe. Von den beiden oben erwähnten verlor zwar das schwerere bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad nur 0,82 Proc., das leichtere dagegen 23,4 Proc. an Gewicht, und einmal hatte ich sogar ein Vaselineöl (elsässischer Provenienz) in Händen, das auf dem Wasserbad über die Hälfte seines Gewichts an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen abgab. Da nun zum Verschneiden der fetten Öle naturgemäss in erster Linie die billigeren leichten Mineralöle verwendet werden, so liegt die Gefahr nahe, dass man bei der Bestimmung des Unverseifbaren zu niedrige Zahlen erhält. Man kann sich in solchen Fällen einigermaassen dadurch helfen, dass man nach dem Verdunsten des Petroläthers von 5 zu 5 Minuten wägt. Ist die Abnahme annähernd constant und kleiner als 10 mg, so nimmt man die letztvorhergehende Zahl als richtig an.

Bestehen die unverseifbaren Antheile eines Fettes bez. Fettgemisches nicht aus Kohlenwasserstoffen, sondern aus Alkoholen u. dgl., so ergibt sich eine weitere Schwierigkeit bei der Bestimmung aus ihrer grösseren Löslichkeit in Alkohol und alkoholischen Seifenlösungen. Zwar ist der bekannteste jener Alkohole, das Cholesterin, nur in heissem Alkohol löslich, in kaltem so gut wie unlöslich, dagegen kommen andere bis jetzt noch nicht näher studirte Alkohole und sonstige neutrale Körper in den Fetten vor, deren Löslichkeit auch in kaltem und verdünntem Alkohol eine ganz beträchtliche ist. Immerhin lösen sie sich in Petroläther noch bedeutend leichter und lassen sich durch diesen den alkoholischen Seifenlösungen vollständig entziehen, wenn nur das Ausschütteln oft genug wiederholt wird. Zu empfehlen ist in solchen Fällen die continuirliche Extraction der Seifenlösungen im Soxhletapparat, wie sie Hönl und Spitz (d. Z. 1891, 566) vorgeschlagen haben.

Einen hohen Procentsatz an derartigen, nicht aus Kohlenwasserstoffen bestehenden, unverseifbaren Bestandtheilen enthält das Wollfett. Bei ihrer Bestimmung ist die Gegenwart von Alkohol unbedingt erforderlich. Will man wässrige Seifenlösungen mit Petroläther oder Äther ausschütteln, so

bilden sich Emulsionen, die sich auch bei sehr langem Stehen nicht trennen. Für die Verseifung des Wollfetts wurde wiederholt die Anwendung erhöhten Drucks empfohlen. Demgegenüber habe ich gefunden, dass die nachstehend beschriebene Methode auch für die am schwersten verseifbaren Fette vollständig genügt. Etwa 2 g des Fetts werden in einer Porzellanschale mit 10 cc 8 proc. (doppeltnormaler) alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren zur Trockne gebracht. Die trockne Seife wird wiederholt mit starkem Alkohol aufgenommen, wiederum zur Trockne gebracht und schliesslich noch längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Durch den Alkohol werden die letzten Spuren Wasser entfernt, das Alkali kommt ohne jedes Lösungsmittel in directe innige Berührung mit dem Fett und wirkt so ausserordentlich energisch. Etwa 2 g eines rohen Wollfetts wurden in dieser Weise verseift, die trockne Seife in 70 proc. Alkohol gelöst, im ersten Fall genau mit Normalnatron neutralisirt, im zweiten Fall das entsprechende Quantum Wasser zugesetzt und beide Seifenlösungen mit Petroläther in Portionen von je 20 cc ausgeschüttelt. Die einzelnen Auszüge wurden mit 50 proc. Alkohol gewaschen und die Waschflüssigkeit jedesmal wieder mit der Seifenlösung vereinigt. Die ersten Auszüge müssen ausserdem noch durch Filtriren von ausgeschiedenen Natronsalzen befreit werden. Die neutrale Seifenlösung ergab bei 6 Ausschüttelungen 32,25, 4,37, 0,85, 0,51, 0,34, 0,17, zusammen 38,49 Proc. Unverseifbares. Die alkalische Seifenlösung lieferte in 7 Ausschüttelungen 25,98, 6,38, 1,64, 1,11, 0,44, 0,22, 0,17 und nachdem sie nunmehr neutralisirt wurde, in 3 weiteren Ausschüttelungen 0,36, 0,22, 0,13, demnach alles in allem 36,65 Proc. Unverseifbares. Constante Resultate sind hierbei ebensowenig zu erhalten wie bei der Verseifungszahl (s. später).

Dagegen liefern die Thrane, deren unverseifbare Bestandtheile ebenfalls alkoholischer Natur sind — allerdings ist auch die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen denkbar, besonders bei Thranen, welche bei ihrer Gewinnung hoch erhitzt wurden — bei der Bestimmung der letzteren übereinstimmende Zahlen. Beispielsweise ergab der Eingangs erwähnte Thran, ein Stichlingsthran von der deutschen Ostseeküste, bei 5 maligem Ausschütteln der neutralen Seifenlösung 0,77, 0,39, 0,32, 0,18, 0,04, zusammen 1,70 Proc., bei 7 maligem Ausschütteln der alkalischen Seifenlösung 0,63, 0,40, 0,19, 0,17, 0,16, 0,13, 0,06, zusammen 1,73 Proc. Unverseifbares.

Über die Löslichkeit der Seifen in Petroläther habe ich einige Versuche mit dem schon Eingangs erwähnten Olein angestellt. Es wurde in Alkohol gelöst, die Lösung genau neutralisirt (Säurezahl 190,3) und bis zur Erschöpfung mit Petroläther behandelt (Gehalt an Unverseifbarem 2,9 Proc.). Von dieser neutralen Seifenlösung wurde die eine Hälfte direct eingedampft, die andere Hälfte vorher mit soviel Normalnatron versetzt, dass im Ganzen das Doppelte der zum Neutralisiren der Ölsäure nothwendigen Menge vorhanden war. Beide Seifen wurden vollständig getrocknet und fein pulverisirt. Je 2 g des Seifenpulvers wurden hierauf mit 50 cc Petroläther unter häufigem Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, alsdann von der überstehenden klaren Flüssigkeit 20 cc abpipetirt und nach wiederholtem Schütteln mit verdünnter Salzsäure eingedampft. In beiden Fällen hinterblieb ein Rückstand von 2 mg. Demnach wären in vollkommen trockenem Zustand nicht nur neutrale (vgl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette S. 196), sondern auch alkalische Seifen so gut wie unlöslich in kaltem Petroläther. Bei einem zweiten Versuch wurde den 50 cc Petroläther 1 cc Wasser zugesetzt und es zeigte sich, dass nunmehr 20 cc der überstehenden klaren Flüssigkeit 3,5 mg Fettsäure in Form der neutralen, dagegen 25 mg in Form der alkalischen Seife gelöst hatten. Bei einem dritten Versuch endlich wurde statt Petroläther eine etwa 6 proc. Lösung von Mineralöl (spec. Gew. 0,910) in Petroläther angewendet. 20 cc derselben lösten 21 mg Fettsäure in Form der neutralen, 40 mg in Form der alkalischen Seife. Die Löslichkeit der Seifen in feuchtem oder mineralöhlhaltigem Petroläther wird somit durch die Gegenwart von freiem Alkali beträchtlich erhöht. Es ist anzunehmen, dass, ähnlich wie Mineralöl, auch die unverseifbaren Alkohole u. s. w. fördernd auf die Löslichkeit der Seifen in Petroläther einwirken. Das Waschen der Petrolätherauszüge mit verdünntem Alkohol ist daher, auch wenn mit neutralen Seifenlösungen gearbeitet wird, nicht zu umgehen. Die Menge der aufgenommenen Seife ist hierbei allerdings niemals bedeutend und ein einmaliges Schütteln mit 10 cc 50 bis 60 proc. Alkohol genügt vollständig zu ihrer Entfernung.

Auf einen Punkt, der beim Arbeiten mit Petroläther auch in Betracht kommt; scheint die Gegenwart von freiem Alkali ohne Einfluss zu sein, nämlich auf die Absorption des Petroläthers durch den Alkohol. Auch in dieser Richtung habe ich einige

Versuche angestellt, die aber keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen. Während 95 proc. Alkohol sich mit Petroläther noch ohne Weiteres mischt, tritt beim Schütteln von 90 proc. Alkohol mit Petroläther schon eine Scheidung ein. Hierbei scheidet sich aber der letztere keineswegs wieder vollständig ab, sondern ein Theil desselben wird von dem Alkohol zurückgehalten, und zwar absorbiren 10 cc 90 proc. Alkohol nicht weniger als 5 cc Petroläther. Mit steigendem Wassergehalt wird die Menge des absorbirten Petroläthers immer kleiner. 10 cc 85 proc. Alkohol absorbiren noch 2,5, 10 cc 80 proc. Alkohol noch 0,5 cc Petroläther, und nach dem Schütteln mit 70 proc. Alkohol scheidet sich der Petroläther in seiner ursprünglichen Menge wieder ab. Durch das Hinzutreten von Seife wächst indessen das Aufnahmevermögen des Alkohols wieder. 10 cc einer etwa 10 proc. Lösung von neutraler Seife (s. o.) in 80 proc. Alkohol absorbiren 2,2 cc Petroläther und genau ebenso viel eine 10 proc. Lösung von alkalischer Seife. 10 cc einer 10 proc. Lösung von — neutraler oder alkalischer — Seife in 50 proc. Alkohol absorbiren immer noch 1,0 cc Petroläther. Naturgemäss hält dieser absorbirte Petroläther auch einen Theil der unverseifbaren Bestandtheile zurück und muss auch aus diesem Grunde das Ausschütteln so lange fortgesetzt werden, bis der zurückgehaltene Petroläther eben nur reiner Petroläther ist. Beim Eindampfen einer mit Petroläther erschöpften Seifenlösung, auch wenn dieselbe mit Wasser verdünnt wurde, tritt der absorbirte Petroläther deutlich in die Erscheinung. Schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur fängt die Lösung an zu sieden, bildet einen zähen, leicht übersteigenden Schaum, welcher indessen verschwindet, wenn der entweichende Petroläther angezündet wird. Wenn man nun auch aus den vorstehenden Versuchen folgern kann, dass bei der Bestimmung des Unverseifbaren ein möglichst schwacher Alkohol am Platze ist, so ist es andererseits doch in manchen Fällen vorzuziehen, einen stärkeren Alkohol anzuwenden und lieber öfter auszuschütteln, weil eben in diesem Fall die Trennung der Schichten, bez. die Klärung der wässrig-alkoholischen Schicht rascher eintritt.

Die Bestimmung des Unverseifbaren, wie ich sie vorstehend vorgeschlagen habe, lässt sich nun in sehr bequemer Weise mit derjenigen der Verseifungszahl combiniren, indem man ja bei der letzteren Bestimmung eine vollständig neutrale Seifenlösung erhält, welche höchstens noch mit etwas

Wasser verdünnt zu werden braucht. Zur Bestimmung der Verseifungszahl kann ich die von Henriques (d. Z. 1895, 721) vorgeschlagene Methode der kalten Verseifung nur empfehlen. Was Henriques gegen die warme Verseifung anführt, dass häufig halbstündiges Kochen nicht genügt, dass aber bei längerem Kochen bemerkenswerthe Mengen von Alkali anderweitig in Reaction treten und daher zu hohe Zahlen gefunden werden, kann ich bestätigen und noch weiter anführen, dass hauptsächlich die Öle mit hoher Jodzahl gegen längeres Erwärmen bei Luftzutritt ziemlich empfindlich sind.

Das Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung der Verseifungszahl und des Unverseifbaren ist demnach folgendes: 3 bis 4 g Öl werden in 25 cc Petroläther gelöst, zu dieser Lösung 25 cc einer annähernd normalen alkoholischen Kali- oder Natronlauge (welche nicht mehr als 5 Proc. Wasser enthalten darf und deren Titer öfters controlirt werden muss) zugefügt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird Phenolphthalein zugesetzt, mit Halbnormallauge genau neutralisirt und aus der verbrauchten Menge die Verseifungszahl berechnet. Die neutrale Seifenlösung wird in einen Scheidetrichter gespült, wenn nöthig, noch soviel Wasser zugesetzt, dass dessen Gesamtmenge annähernd derjenigen des Alkohols entspricht, und hierauf mit Petroläther in Portionen von 20 bis 30 cc ausgeschüttelt. Die einzelnen Petrolätherauszüge werden mit je 10 cc 50 bis 60 proc. Alkohol gewaschen, die Waschflüssigkeit wieder mit der Seifenlösung vereinigt und das Ausschütteln so lange wiederholt, bis der Petroläther beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Ich habe einige Fette nach dieser Methode untersucht. Die nachstehend zusammengestellten Resultate sollen nicht Durchschnittswerthe darstellen, sondern rühren von einzelnen Mustern her, wie sie mir eben gerade zur Verfügung standen.

	Verseifungszahl	Proc. Unverseifbares
Rindstalg	198,3	0,17
Schweineschmalz	196,8	0,12
Palmöl	199,7	1,07
Olivöl	189,0	1,07
Cottonöl	191,1	1,05
Oxydirtes Cottonöl (Blown Oil)	153,9	26,85
Rüböl	173,8	1,48
Ricinusöl	178,6	0,59
Colophonium	173,9	3,85
Harzöl	38,5	80,36

Abgesehen von Harz und Harzöl zeigt der unverseifbare Antheil meist eine deutliche strahlige Krystallisation. Im Einzelnen mag noch Folgendes bemerkt werden.

Beim Palmöl ist auch der Farbstoff unter den unverseifbaren Bestandtheilen und ertheilt den Petrolätherauszügen eine tief gelbe, dem Verdunstungsrückstand eine gelbrothe Färbung. Bekanntlich ist dieser Farbstoff nicht sehr beständig und lässt sich das Palmöl schon durch längeres Lagern an der Luft vollständig bleichen.

Das Olivenöl war ein aus Bari stammendes Muster von grünlicher Farbe und als „Olio morchiaro“ bezeichnet. Der unverseifbare Antheil zeigte einen angenehm aromatischen Geruch.

Unter dem Namen „Blown Oil“ kommen — hauptsächlich von England aus — Producte in den Handel, welche durch längeres Einblasen von Luft in erwärmtes Cottonöl hergestellt werden. Hierbei wird ein Theil der Linolsäure (vgl. Hazura, d. Z. 1888, 313, 315) oxydirt und das Öl verdickt sich beträchtlich, sodass es zur Erhöhung der Consistenz von anderen Ölen Anwendung finden kann. Der hohe Gehalt an Unverseifbarem stammt im vorliegenden Fall von einem Zusatz von Mineralöl. Die Gegenwart von Oxyfettsäuren lässt sich, wie Benedikt und Ulzer (Z. f. d. chem. Ind. 1887, 244) gezeigt haben, bei derartigen oxydirten Ölen durch Bestimmung der Acetylzahl nachweisen. Viel einfacher gelingt dies durch directe Bestimmung, auf der Unlöslichkeit der Oxyfettsäuren in Petroläther beruhend, wie ich sie schon vor längerer Zeit vorgeschlagen habe (vgl. meine Arbeiten über die Oxyfettsäuren d. Z. 1891, 175, 540; Chemzg. 1893, 521, 1848; speciell über Oxylinolsäuren das. 1893, 1849). Demnach wurde die vom Unverseifbaren befreite Seifenlösung zur Vertreibung des Alkohols eingedampft, mit Wasser verdünnt, im Scheidetrichter mit Salzsäure zersetzt, mit Petroläther ausgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Nach Entfernung der wässerigen sowie der Petrolätherlösung blieben die Oxylinolsäuren in Form einer gelbrothen zähen Masse im Scheidetrichter zurück, wurden noch mehrere Male mit Petroläther gewaschen, hierauf in warmem Alkohol gelöst, zur Trockne gebracht, gewogen, verascht und die Differenz als Oxyfettsäuren in Rechnung gebracht. So wurde der Gehalt an letzteren zu 19,1 Proc. gefunden. Zwei direct mit dem Öl ausgeführte Controlbestimmungen ergaben 19,0 und 19,3 Proc., sodass dasselbe demnach vor dem Mineralölzusatz gegen 26 Proc. Oxyfettsäuren enthielt und zwar in Form der Glyceride, denn das Blown Oil selbst löst sich in Petroläther leicht und ohne jeden Rückstand.

Das Colophonium enthält, wie aus

obiger Tabelle ersichtlich, eine nicht unbedeutende Menge unverseifbarer Substanzen. Andererseits ist das Harzöl keineswegs vollständig, sondern nur etwa zu $\frac{4}{5}$ unverseifbar. Für die 19,64 Proc. Säuren berechnet sich die Verseifungszahl 198,5. Auch das Harzöl enthält, wie viele Mineralöle (s. o), eine beträchtliche Menge von unter 100⁰ flüchtigen Substanzen und nimmt beim Trocknen auf dem Wasserbad fortwährend an Gewicht ab. Der Gehalt an Unverseifbarem wurde daher im vorliegenden Fall aus der Differenz bestimmt, d. h. die mit Petroläther erschöpfte Seifenlösung wurde nach dem Verjagen des Alkohols mit Salzsäure zersetzt, die Harzsäuren mit Äther ausgeschüttelt und der Verdunstungsrückstand gewogen. Auf den Gehalt an Harzsäuren, sowie auf seine grosse Flüchtigkeit, muss bei der Bestimmung des Harzöls in Fettgemischen Rücksicht genommen werden.

Das Wollfett hat, wie Henriques (d. Z. 1896, 223 u. 423) gezeigt hat, keine constante Verseifungszahl, sondern letztere wird um so höher gefunden, je länger die Einwirkung des alkoholischen Alkalis gedauert hat. Ich habe dies bestätigt gefunden, indem das oben erwähnte rohe Wollfett bei der kalten Verseifung Zahlen ergab, welche zwischen 112,7 und 136,3 schwankten. Ulzer und Seidel (d. Z. 1896, 349) haben nun vorgeschlagen, statt der Verseifungszahl die Gesamtsäurezahl zu bestimmen, wie dies Benedikt und Mangold (Chemzg. 1891, 15) für das Bienenwachs empfohlen haben. Henriques (d. Z. 1896, 428) glaubt, dass man auf diesem Wege wohl für ein und dasselbe „aufgeschlossene Wollfett“ übereinstimmende Zahlen finden kann, bezweifelt dies aber — und, wie die nachstehenden Versuche zeigen, mit Recht — für verschiedene Aufschlüsse. Die Aufschliessung habe ich nach einer etwas abweichenden Methode vorgenommen. Das Wollfett wurde in der früher beschriebenen Weise verseift, die Seife in siedendem Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit Salzsäure zersetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, wenn nöthig filtrirt, der Äther verdunstet und der Rückstand auf dem Wasserbad bis zum constanten Gewicht getrocknet, zuweilen unter Zusatz von etwas starkem Alkohol zur Vertreibung der letzten Spuren von Wasser. Dem so in einer durchschnittlichen Ausbeute von 97,8 Proc. des ursprünglichen Wollfetts erhaltenen „aufgeschlossenen Wollfett“ fehlt ausser den wasserlöslichen und flüchtigen Fettsäuren noch eine in Äther unlösliche

Säure, welche in der Regel, ohne dass ein Filtriren nöthig wäre, im Scheidetrichter zurückbleibt und hier mit Äther ausgewaschen werden kann. Sie bildet leichte, weisse Flocken, ist auch in Petroläther und kaltem Alkohol unlöslich, löst sich dagegen in siedendem Alkohol und ihre Menge beträgt im vorliegenden Fall 2,3 Proc. des ursprünglichen Wollfetts. Für die Gesamtsäurezahl wurden die Werthe 92,2, 94,5, 96,0, 98,5, 101,0¹⁾ gefunden, so dass die Schwankungen immerhin nicht so beträchtlich sind wie bei der Verseifungszahl. Als Ursache dieser Schwankungen nimmt Henriques eine theilweise Oxydation des Wollfetts an. Dem widerspricht vor allen Dingen der Umstand, dass das Wollfett im Allgemeinen weniger zur Oxydation geneigt ist als die andern Fette. Dies wird u. a. durch seine niedrige Jodzahl (etwa 30) documentirt und erklärt sich leicht daraus, dass das Wollfett vor seiner Gewinnung lange Zeit, durch die Wollfasern sehr fein vertheilt, der Einwirkung des Luftsauerstoffs preisgegeben war. Mir will daher eine andere Erklärung plausibler scheinen. Lewkowitsch (Chem. Zg. Rep. 1896, 66) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass das Wollfett Lactone enthält, und auch Darmstädter und Lifschütz (Berl. Ber. 1896, 1474) haben gefunden, dass zwei von ihnen zuerst als Alkohole beschriebene Bestandtheile des Wollfetts wahrscheinlich Lactone sind. Nun gehen diese bekanntlich durch Behandlung mit Alkalien in Salze der entsprechenden Säuren über, welche letztere aber ihrerseits unter veränderten Bedingungen leicht das Lacton zurückbilden. Demnach liegt die folgende Erklärung nahe. Je länger die Einwirkung der alkoholischen Lauge auf das Wollfett dauert, desto mehr Lactone gehen durch einfache Addition von KOH bez. NaOH in Salze über und desto höher wird in Folge dessen die Verseifungszahl. Bei der nachherigen Behandlung mit Wasser bez. mit verdünntem Alkohol werden wechselnde Mengen jener Salze unter Rückbildung der Lactone wieder zersetzt, daher die Schwankungen in dem Gehalt an Unverseifbarem.

Die Thrane geben nach Henriques (d. Z. 1896, 223) bei der kalten Verseifung constante Zahlen. Dies kann ich nach meinen Erfahrungen nicht bestätigen, wie ich ja schon vor längerer Zeit (Chemzg. 1893, 435) darauf hingewiesen habe, dass die Verseifungszahl der Thrane eine veränderliche Grösse ist. Für den oben erwähnten Stichlings-

¹⁾ Ulzer und Seidel fanden für ein australisches Wollfett im Mittel 101,0, für ein südamerikanisches 96,7.

thran fand ich — bei mindestens 24stündiger Einwirkung der Lauge — die Zahlen 178,3, 184,5, 191,2, 195,1, 195,5, 197,1, 209,9. Die höchste dieser Zahlen wurde allerdings nach 6tägiger Einwirkung der Lauge gefunden, die übrigen Zahlen sind indessen keineswegs proportional der Zeitdauer des Versuchs. Die Ursache der Schwankungen ist hier vermuthlich eine in den Thranen vorkommende und für diese charakteristische Fettsäure, für welche ich seiner Zeit (Chemz. 1893, 521) den Namen Jecorinsäure vorgeschlagen und die Formel $C_{18}H_{30}O_2$ wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht habe. Sie ist leicht zersetzlich und erleidet — im Gegensatz zu den seither bekannten ungesättigten Fettsäuren — auch bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine tiefergehende Zersetzung unter reichlicher Bildung von Kohlensäure. Für den Gehalt an Unverseifbarem gab der Stichlingsthran gut übereinstimmende Zahlen, nämlich 1,70, 1,73, 1,64, 1,65, 1,76 Proc.

Mit den sämmtlichen, aus den einzelnen Fetten isolirten unverseifbaren Substanzen habe ich nun die Liebermann'sche Cholestolreaction (Berl. Ber. 18, 1804) angestellt, wobei in folgender Weise verfahren wurde. 10 bis 20 mg Substanz wurden in einem engen vollkommen trocknen Reagensgläschen in etwa 3 cc Essigsäureanhydrid gelöst und nach dem Erkalten vorsichtig 2 bis 3 Tropfen conc. Schwefelsäure zugesetzt. Hierbei verhalten sich die unverseifbaren Substanzen aus Palmöl, Olivenöl, Cottonöl, Rüböl, Ricinusöl und Thran genau gleich, indem zunächst eine schöne blaue Färbung eintritt, welche rasch in ein sattes Grün übergeht. Die grüne Farbe hält sich stundenlang, um schliesslich einer gelben bis braunen Platz zu machen. Der unverseifbare Antheil des Wollfetts unterscheidet sich insofern, als von einer blauen Färbung nichts zu sehen ist, dagegen die grüne Farbe ausserordentlich intensiv auftritt. Rindstalg und Schweineschmalz geben dieselbe Reaction wie Palmöl u. s. w., aber ungleich schwächer. Um zu untersuchen, ob dieser Umstand nicht für den Nachweis von Cottonöl im Schweineschmalz zu verwerthen ist, habe ich ein Gemisch des oben erwähnten, notorisch reinen Schmalzes mit 10 Proc. Cottonöl dargestellt. Je 3 g Schmalz und Gemisch wurden verseift, die Seife in 50 cc 70proc. Alkohol gelöst, diese Lösung mit 25 cc Petroläther ausgeschüttelt, letzterer mit 10 cc 70proc. Alkohol gewaschen, eingedampft, der Rückstand in 5 cc Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt. Der Unterschied war

ein auffallender. Während bei dem cottonöhlhaltigen Schmalz sofort Blaufärbung und Übergang in Grün stattfand, war beim reinen Schmalz von einer Blaufärbung so gut wie nichts zu bemerken und erst ganz allmählich trat eine schwache Grünfärbung ein. Ebenso auffallend war der Unterschied, als aus beiden Fetten die Fettsäuren (samt dem Unverseifbaren) abgeschieden und je 5 Tropfen derselben (etwa 150 mg) in 5 cc Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt wurden. Beim reinen Schmalz trat eine schwache Gelbfärbung ein und erst nach Verlauf von einer Viertelstunde war eine schwache Grünfärbung zu entdecken. Dagegen war beim cottonöhlhaltigen Schmalz schon nach 2 Minuten die gelbe in eine sehr deutliche Grünfärbung übergegangen. Vielleicht könnte auch die quantitative Bestimmung des Unverseifbaren — wobei natürlich verhältnissmässig grosse Fettmengen in Arbeit genommen werden müssten — von Werth werden, wenigstens fand ich in einer anderen Sorte von Cottonöl annähernd denselben Gehalt, nämlich 1,09 Proc. Unverseifbares.

Die Liebermann'sche Reaction wurde bekanntlich von Storch auch für den Nachweis von Harzöl, von Morawski für denjenigen von Colophonium benutzt. In beiden Fällen entsteht eine charakteristische, aber rasch wieder verschwindende Violett-färbung. Beim Colophonium scheint der unverseifbare Antheil der Träger dieser Reaction zu sein, indem er dieselbe in ganz hervorragender Weise gibt.

Zum Schluss möchte ich noch auf eine Anwendungsweise aufmerksam machen, deren die Henriques'sche Methode der kalten Verseifung fähig ist, nämlich zur Trennung der Fettsäuren durch fractionirte Verseifung. Man löst beispielsweise 10 g Fett in 50 cc Petroläther, setzt hierzu 25 cc einer alkoholischen Lauge, welche nur den zehnten Theil der zur vollständigen Verseifung nöthigen Menge Alkali enthält und lässt 24 Stunden stehen, worauf man mit Wasser verdünnt. Die wässerig-alkoholische Lösung enthält das Verseifte. Sie wird wiederholt mit Petroläther ausgeschüttelt, alsdann stark mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure versetzt und mit Äther oder Petroläther ausgeschüttelt. Das Unverseifte ist im Petroläther gelöst geblieben und kann mit einer neuen Portion Lauge behandelt werden. Noch rascher kommt man zum Ziel, wenn man die auf gewöhnliche Weise abgeschiedenen Fettsäuren in einem Gemisch von Alkohol und Petroläther löst und diese Lösung successive neutralisirt.

Ich hoffe, durch die fractionirte Verseifung weitere Aufschlüsse über die Thranfettsäuren zu erhalten und halte es nicht für ausgeschlossen, dass dieselbe in manchen Fällen auch bei der Fettanalyse Dienste leisten kann.

Ammoniaksoda.

Analyse der Abwässer der Destillation.

Von

Konrad W. Jurisch.

Zur vollständigen Analyse der Abgänge aus den Destillationsapparaten der Ammoniaksodafabriken benutzte Verfasser folgende Methode:

Man zieht ein continuirliches Muster, oder stellt dadurch ein Durchschnittsmuster her, dass man in kurzen regelmässigen Zeitintervallen Einzelmuster zieht und sie alle gut mit einander vermischt, um aus der Mischung das Muster für die Analyse zu entnehmen. (Die früher erwähnten regelmässigen Laboratoriumsproben gehen nebenher.)

A. 25 cc des Musters werden mit Normalsalzsäure (1 cc = 0,0365 g HCl) titirt. Um alles Ca CO_3 in Lösung zu bringen, ist Erwärmen nöthig; man muss daher solchen Indicator anwenden, der dies erträgt, z. B. Lackmustinctur. Angenommen, man verbrauche, auf 100 cc des Musters berechnet, A cc Normalsäure, so werden dadurch H_2CaO_2 , Ca CO_3 und NH_3 zusammen angegeben.

B. 100 cc des Musters werden mit kaltem Wasser und etwa 35 g Salmiak versetzt, geschüttelt und mit kaltem Wasser auf 1 l verdünnt. Nach gutem Vermischen werden hiervon 500 cc abfiltrirt und mit derselben Normalsäure titirt. Man erhält dadurch die Menge von H_2CaO_2 und NH_3 in 50 cc des Musters. Angenommen, man habe, auf 100 cc des Musters berechnet, B cc Normalsäure hierfür verbraucht, so gibt die Differenz (A—B) cc die Menge des Ca CO_3 an.

C. Aus dem Liter werden weitere 100 cc abfiltrirt (entsprechend 10 cc des Musters) und mit kohlensaurem Ammoniak gekocht, bis der entweichende Dampf frei von Ammoniak ist. Man filtrirt den aus Arragonit bestehenden Niederschlag ab und titirt ihn mit derselben Normalsäure. Dadurch erfährt man die Menge des Ca Cl_2 , welche schon ursprünglich vorhanden war und welche sich bei B aus H_2CaO_2 gebildet hat. Angenommen, man habe, auf 100 cc des Musters berechnet, C cc Normalsäure hierfür verbraucht.

D. 100 cc des Musters werden mit Ätznatronlösung destillirt. Das entwickelte

Ammoniak wird in etwa 10 cc Normalsäure aufgefangen. Durch Zurücktitriren der noch freien Säure erhält man die Menge NH_3 . Angenommen, es seien D cc Normalsäure durch das überdestillirte Ammoniak gesättigt, so erhält man durch die Differenz (B—D) cc die Menge H_2CaO_2 .

E. 1 cc des Musters, durch Verdünnung genommen (z. B. indem man 10 cc auf 100 cc verdünnt und 10 cc daraus entnimmt), wird mit Decinormalsilberlösung (1 cc = 0,00355 g Cl) und Kaliumchromat als Indicator titirt. Dadurch findet man die Gesamtmenge Chlor in Form von Ca Cl_2 und Na Cl. (NH_4Cl kann nicht zugegen sein, wenn H_2CaO_2 vorhanden ist.) Angenommen, man habe, auf 100 cc des Musters berechnet, E cc Silberlösung verbraucht, so erhält man aus C und E die Menge des Na Cl.

Hiernach enthalten 100 cc des Musters folgende Mengen:

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{CaO}_2 &= \dots\dots\dots (\text{B} - \text{D}) \cdot 0,037 \text{ g} \\ \text{Ca CO}_3 &= \dots\dots\dots (\text{A} - \text{B}) \cdot 0,050 \\ \text{NH}_3 &= \dots\dots\dots \text{D} \cdot 0,017 \\ \text{NH}_4\text{Cl} &= \dots\dots\dots 0 \\ \text{Ca Cl}_2 &= \dots\dots\dots (\text{C} - \text{B} + \text{D}) \cdot 0,0555 \\ \text{Na Cl} &= [\text{E} - 10 (\text{C} - \text{B} + \text{D})] \cdot 0,00585\end{aligned}$$

Selbstverständlich kann man die Fällung des Arragonits in C auch noch auf andere Weise bewirken.

Will man ein Specialmuster untersuchen, welches keinen Ätzkalk, dafür aber wahrscheinlich noch unzersetztes NH_4Cl enthält, so gibt die Probe B nur das freie NH_3 an.

Bei D thut man gut, etwa 30 cc Normalsäure vorzulegen. Die davon gesättigte Menge gibt dann NH_3 und NH_4Cl an.

E gibt die Gesammtchlormenge in Form von Ca Cl_2 , Na Cl und NH_4Cl an. Man hat dann in 100 cc des Musters folgende Mengen:

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{CaO}_2 &= \dots\dots\dots 0 \\ \text{Ca CO}_3 &= \dots\dots\dots (\text{A} - \text{B}) \cdot 0,050 \text{ g} \\ \text{NH}_3 &= \dots\dots\dots \text{B} \cdot 0,017 \\ \text{NH}_4\text{Cl} &= \dots\dots\dots (\text{D} - \text{B}) \cdot 0,0535 \\ \text{Ca Cl}_2 &= \dots\dots\dots \text{C} \cdot 0,0555 \\ \text{Na Cl} &= \dots\dots\dots \left(\frac{\text{E}}{10} - \text{C} - \text{D} + \text{B} \right) \cdot 0,0585\end{aligned}$$

Um zu finden, wie viele Äquivalente Kalk man verbraucht hat, um eine gewisse Menge von Ammoniaksalzen (Chlorammonium) zu zersetzen, hat man, wenn kein NH_4Cl mehr vorhanden ist, die Proportion:

$$(\text{C} - \text{B} + \text{D}) : \text{C} = 1 : x \\ x = \frac{\text{C}}{\text{C} - \text{B} + \text{D}} \text{ Äquivalente.}$$

Ist noch Chlorammonium vorhanden, so hat man dieselbe Proportion:

$$(\text{C} + \text{D} - \text{B}) : \text{C} = 1 : x \\ x = \frac{\text{C}}{\text{C} + \text{D} - \text{B}} \text{ Äquivalente,}$$

wie aus den obigen Formeln sofort ersichtlich ist.