

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 13.

## Ueber die Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile in den Handels-Oleinen.

Von Dr. Paul Neff.

Bekanntlich wird der Werth der in den Handel kommenden Oleine beurtheilt nach ihrem Gehalt an „Fett“. Dieser Fettgehalt der Oleine besteht bei Saponificationsproducten aus Ölsäure, festen Fettsäuren und Neutralfett, bei Destillationsproducten aus Ölsäure und festen Fettsäuren. Diejenigen fremden Bestandtheile, die den Fettgehalt herabsetzen und die fast regelmässig in den Handelsoleinen angetroffen werden, sind: 1. Wasser, 2. Mineralstoffe, 3. unverseifbare Bestandtheile. Die Mineralstoffe — gewöhnlich aus Eisen, Kalk und Kupfer bestehend und aus den Behältern und Apparaten stammend, in denen das Olein aufgefangen und aufbewahrt wird — sind meistens nur in Spuren vorhanden und betragen selten mehr als ein zehntel Proc. Auch das Wasser ist gewöhnlich nur in ganz geringen Mengen vorhanden und verräth sich bei einem Gehalte von über 1 Proc. durch das Aussehen des Oleins von selbst. Die unverseifbaren Bestandtheile jedoch, die bis zu 10 Proc. und darüber in Destillat-Oleinen vorkommen, sind durch das äussere Aussehen der Oleine ebensowenig wahrnehmbar, wie der Gehalt an festen Fettsäuren oder Neutralfett (letzteres natürlich nur in Saponificaten vorkommend). Nur ein ganz geübtes, durch lange Beobachtung geschärftes Auge erkennt an der bläulichen (nicht grünlichen) Fluorescenz mancher Oleine deren relativ hohen Kohlenwasserstoffgehalt sofort. Während nun aber der Gehalt an festen Fettsäuren — Stearin- und Palmitinsäure, bei Destillaten noch Isoölsäure — mit dem Erstarrungspunkt des Oleins steigt und fällt, und während der Gehalt an Neutralfetten sich leicht und sicher ermitteln lässt nach allgemein bekannten und allgemein angewandten Methoden, verhält es sich anders, wenn es sich darum handelt, die unverseifbaren Bestandtheile eines Oleins quantitativ zu bestimmen. Zwar sind auch hierzu im Laufe der Jahre eine ganze Anzahl Methoden veröffentlicht worden, jedoch leiden dieselben entweder an grosser Ungenauigkeit, oder an grosser Umständlichkeit der Ausführung, so-

dass kaum eine angezeigt erscheint, wenn es darauf ankommt, in kürzester Zeit eine oder gar mehrere Bestimmungen der unverseifbaren Bestandtheile in Oleinen auszuführen. Ausserdem liegt ein grosser Uebelstand darin, dass bis heute keine Methode zu allgemeiner Anerkennung gekommen ist, und hieraus wohl am ersten erklären sich die manchmal erstaunlich grossen Differenzen, die sich in den Analysenergebnissen verschiedener Chemiker bei solchen Bestimmungen in derselben Waare kund thun, und wie ich solche zu beobachten öfters Gelegenheit hatte. Auf die Mängel der einzelnen Methoden hier näher einzugehen will ich unterlassen, zumal sich diese dem Chemiker, der sich öfters mit Olein-Untersuchungen zu beschäftigen hat, schnell von selbst aufdrängen.

Es wird nun in hiesiger Fabrik zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Olein seit Jahren eine Methode angewandt, die meines Wissens bisher weder veröffentlicht, noch allgemein bekannt ist. Nur einige wenige Handelschemiker bedienen sich derselben ebenfalls. Im Auftrage meiner Direction unterwarf ich diese Methode nun einer genauen und eingehenden Prüfung in Bezug auf ihre Genauigkeit und Brauchbarkeit. Ich will deren Ergebnisse hier mittheilen, in der Hoffnung, dass die Methode nun auch anderwärts geprüft werden wird, und dass infolgedessen eine Methode resultiren kann, die — leicht ausführbar und hinlänglich genau — allgemeine Anwendung finden wird. Dann dürften die unliebsamen Analyseendifferenzen bald von selbst verschwinden.

Zur quantitativen Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile oder der Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup> im Olein verfahre ich folgendermassen:

10 g des zu untersuchenden Oleins werden

1) Ob wirklich die bei der Olein-Destillation sich bildenden unverseifbaren Bestandtheile sämmtlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen, ist sehr fraglich. Wahrscheinlich bilden sich auch Anhydride der Fettsäuren, Lactone und sonstige complicirter zusammengesetzte Condensationsproducte neben den Kohlenwasserstoffen, die gleich diesen unverseifbar und in Petroläther löslich sind. Der Kürze halber will ich jedoch in Folgendem alle unverseifbaren Bestandtheile mit dem Sammelnamen „Kohlenwasserstoffe“ bezeichnen.

in einem ca. 200 ccm fassenden Kolben genau abgewogen und 75 ccm Alkohol (95 Proc.) zugegeben. Dann werden 5 g Kalihydrat in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung ebenfalls in den Kolben gegeben und nun ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade unter Benutzung eines Rückflusskühlers gekocht. Nachdem die Verseifung vollendet, wird der Kolben abgenommen und zu der heissen Flüssigkeit 50 ccm Wasser zugegeben. Aus der hierbei auftretenden, mehr oder minder starken Trübung kann man schon gleich einen Rückschluss auf das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen ziehen; bei einem Gehalte unter 3 Proc. bleibt die Flüssigkeit meist klar. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in einen Schütteltrichter gegeben und zweimal mit wenig Wasser nachgewaschen. Man setzt nun einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an und macht unter vorsichtiger Zugabe einiger Tropfen Kalilauge wieder schwach alkalisch. Alsdann giebt man aus einer Pipette genau 50 ccm Petroläther hinzu, schüttelt einige Male kräftig um und lässt absitzen. (Der Petroläther darf keine über  $80^{\circ}$  siedenden Bestandtheile enthalten und darf natürlich nach dem Verdampfen und Trocknen bei  $110^{\circ}$  keinerlei Rückstand hinterlassen.) Sollte die Petroläther-Schicht sich nicht sogleich klar von der Seifenlösung trennen, so genügt der Zusatz einiger Tropfen Alkohol, um solches sogleich zu bewirken. Sobald sich der Petroläther abgesetzt hat, lässt man die Seifenlösung abfließen. Nach einigen Minuten ruhigen Stehens dreht man den Abflusshahn nochmals auf, lässt den letzten Rest der Seifenlösung und auch die ersten Tropfen des Petroläthers abfließen; alsdann pipettirt man 25 ccm der Petrolätherlösung ab in ein gewogenes Bechergläschen, dunstet den Petroläther auf dem Wasserbade ab, trocknet bei  $110^{\circ}$  im Trockenschrank bis zur Gewichtsconstanz und wägt den Rückstand. Die gefundene Menge  $\times 20 =$  Procente Kohlenwasserstoffe.

Bei der Ausführung dieser Methode fällt sofort auf, dass nach dem Ausschütteln die abgeschiedene Petroläterschicht nicht mehr 50 ccm beträgt. Um die Abnahme der Petroläterschicht zu messen, nahm ich daher die Neutralisation und Ausschüttelung in schmalen, hohen, graduirten Glaszyllindern von 250 ccm Inhalt vor und fand in einer ganzen Reihe von Versuchen regelmässig, dass statt der zugegebenen 50 ccm Petroläther nach dem Ausschütteln nur noch durchschnittlich 40 ccm vorhanden waren, während die Seifenschicht um 9—10 ccm zugenommen hatte. Es waren also regelmässig 9—10 ccm

Petroläther d. i. 20 Proc. in Lösung gegangen. Nun entstand die Frage, fällt das gefundene Resultat, wenn man arbeitet wie oben angegeben, ebenfalls um 20 Proc. zu hoch aus, sind also beispielsweise statt der gefundenen 6 Proc. Kohlenwasserstoffe tatsächlich nur 5 Proc. vorhanden, oder aber enthält der in Lösung gegangene Petroläther in Procenten genau soviel Kohlenwasserstoffe gelöst, als der Petroläther, welcher sich ausgeschieden hat. Andererseits konnten aber auch die Resultate zu niedrig ausgefallen sein, wenn nämlich nur ein kleiner Theil der Kohlenwasserstoffe in die obenstehende Petroläterschicht übergegangen, das Gros aber in den in Lösung gegangenen 20 Proc. Petroläther stecken geblieben war. Diese Fragen zu beantworten, überhaupt die Richtigkeit der ganzen Methode zu beweisen, konnte nur durch Controlversuche festgestellt werden, d. h. man musste ein notorisch kohlenwasserstofffreies Olein mit wechselnden Mengen solcher Kohlenwasserstoffe, wie sie in Destillat-Oleinen vorzukommen pflegen, versetzen und diese Proben dann analysiren. Die zur Ausführung dieser Aufgabe nöthigen Kohlenwasserstoffe in grösserer Menge rein zu erhalten, verursachte zunächst einige Schwierigkeit; denn da diese Kohlenwasserstoffe, wie schon oben erwähnt, nicht gerade paraffinartigen Charakter haben, so konnte nicht gut Paraffin als Zusatz verwendet werden. Ich versuchte daher die letzten Theile der Destillation der Fettsäuren, in welchen die Kohlenwasserstoffe sozusagen aufgespeichert sind, zu benutzen, um eine quantitative Trennung der Kohlenwasserstoffe von den sie begleitenden Fettsäuren durchzuführen. Ein Verseifen der Masse mit Kalk oder Magnesia und nachheriges Extrahiren der trockenen Seife mit Benzin verlief resultlos, weil die Kalkseife quantitativ mit in Lösung geht. Auch ein Ausschütteln der wässerigen Natronseife mit Benzin ist unmöglich, weil bei Gegenwart einer solch grossen Menge von Kohlenwasserstoffen die Natronseife unlöslich in Wasser ist, resp. weil die sich ausscheidenden Kohlenwasserstoffe die Natronseife mitnehmen. Nach mannigfachen ergebnisslosen Versuchen führte mich schliesslich folgender Weg zum Ziel, ein Weg, der eventuell auch nach einigen kleinen Änderungen im Betriebe zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe mit Erfolg anzuwenden wäre.

Eine beliebige gewogene Menge der ca. 70 Proc. Kohlenwasserstoff enthaltenden Destillationstheile wird auf  $120^{\circ}$  erwärmt und mit der berechneten Menge Natronhydrat (aufgelöst in der doppelten Menge Wasser) verseift. Nach einigen Minuten Einwirkung

werden der Seifenlösung unter beständigem Umrühren und fortwährendem Erhitzen so viel Sägespähne zugesetzt, dass die Masse trocken erscheint. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Nun lässt man erkalten, bringt die gut zu handhabende Masse in einen Extractionsapparat und extrahirt mit Benzin, bis das ablaufende Benzin klar erscheint, was in verhältnissmässig kurzer Zeit erreicht ist. Man destillirt alsdann das Benzin ab, trocknet einige Stunden bei 110—120° und erhält so fast quantitativ die Kohlenwasserstoffe, während die Natronseife zurückbleibt.

Nun stellte ich mir von reinem, absolut kohlenwasserstofffreiem Saponifikat-Olein verschiedene Proben her, denen allen ich verschiedene Mengen der so dargestellten Kohlenwasserstoffe zusetzte. Diese Proben untersuchte ich dann auf ihren Gehalt an Kohlenwasserstoffen nach beschriebener Methode.

Das Resultat war folgendes:

Probe No.	zugesetzte Menge Kohlenwasserstoffe	gefundene Menge Kohlenwasserstoffe
	Proc.	Proc.
1	1,84	1,90
2	1,00	1,10
3	1,20	1,35
4	2,50	2,70
5	4,08	4,20
6	2,42	2,45
7	4,75	5,00
8	6,08	6,23
9	7,03	7,15
10	8,12	8,32
11	9,90	10,07
12	10,50	10,75

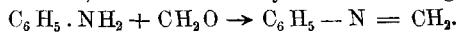
Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, stimmt das gefundene Resultat mit dem thatsächlichen Gehalt an Kohlenwasserstoffen recht gut überein. Dass sie überall ein klein wenig zu hoch gefunden wurden, liegt wohl daran, dass auch beim vorsichtigsten Arbeiten ein kleiner Verlust an Petroläther durch Verdunstung eintritt; nach meinen Beobachtungen 0,5—1 ccm bei Anwendung von 50 ccm. Würde man diesen Verlust in Rechnung ziehen, so würden die gefundenen Werthe fast absolut genau mit den thatsächlichen übereinstimmen. Nichtsdestoweniger sind aber die Differenzen auch ohne Umrechnung so gering, dass ich kein Bedenken trage, diese Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Olein allgemeiner Anwendung zu empfehlen.

Hammonia Stearin Fabrik, Hamburg.

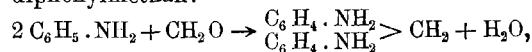
### Ueber neue Diphenylmethanderivate.

Von Dr. Paul Cohn.

Das Neufuchsins-Verfahren der Höchster Farbwerke beruht bekanntlich darauf, dass gleiche Mol. Formaldehyd und Anilin sich unter Austritt von Wasser zu einer sehr reactionsfähigen, leicht polymerisirbaren Anhydrobase, dem Formaldehydanilin vereinigen:

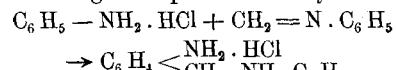


Dieses verbindet sich mit einem weiteren Mol. Anilin unter Umlagerung zu Diamidodiphenylmethan:



welches dann mit 1 Mol. Anilin (Toluidin etc.) nach den üblichen Verfahren oxydiert werden kann. Thatsächlich wird denn auch das Neufuchsins (Triamidotritolylcarbinol, entdeckt von Dr. Benno Homolka (1889) D.R.P. 59775) unter Zugrundelegung dieser Methode im Grossen so hergestellt<sup>1)</sup>.

Analog dem Formaldehyd wirkt nach den Beobachtungen der Farbwerke Meister Lucius & Brüning in der Kälte auf salzaures Anilin auch Anhydroformaldehydanilin unter Bildung von p-Amidobenzylanilin<sup>2)</sup>:



welches sich wiederum bei höherer Temperatur leicht mit einem zweiten Mol. salzaurem Anilins unter Abspaltung von Anilin zu Diamidodiphenylmethanderivaten condensiren lässt und habe ich über die Darstellung solcher Körper vor Kurzem gemeinschaftlich mit Dr. Armin Fischer<sup>3)</sup> berichtet. Diese Umsetzung ermöglicht nämlich die Darstellung zahlreicher neuer unsymmetrisch substituirter Diphenylmethanbasen aus p- und o-Amidobenzylanilinen und erscheint bei der Wichtigkeit, welche diesem Condensationsvorgange für die Technik innewohnt, eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Phasen des Proesses von Interesse. Wie oben erwähnt, geht Anhydroformaldehydanilin durch Erwärmen mit Anilin und salzaurem Anilin in Diamidodiphenylmethan über. Wird bei dieser Reaction das Anilin durch homologe Amine mit unbesetzter Para-Stellung ersetzt, so erhält man die entsprechenden Diamino-derivate des Ditolyl- und des Phenyltolylmethans. Verwendet man an Stelle des Anhydroformaldehydanilins die entsprechenden Verbindungen des p-Toluidins oder des

<sup>1)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation Bd. II S. 53, 54, Bd. III S. 112 sowie Bd. IV S. 166. Siehe D.R.P. 53937, 55565, 61146.

<sup>2)</sup> D. R. P. 87934. (Friedländer Bd. IV. S. 66.)

<sup>3)</sup> Berl. Ber. XXXIII S. 2586 ff.