

Ueber die Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Fettsäureglyceride.

Von Dr. J. Klimont.

Die Erkenntniss Berthelot's, dass sich die Fette durch überhitzten Dampf in Fettsäuren und Glycerin spalten lassen, bildete die Grundlage zu vielfachen technischen Experimenten, welche alle im Ziele der technischen Gewinnung der beiden Spaltungsproducte übereinstimmen. Es wurde erkannt, dass zu dieser Art von Verseifung ein höherer Druck (gewöhnlich über 10 Atmosphären) erforderlich sei und dass die verschiedenen Fette behufs Erzielung vollständiger Effecte verschiedener, jedoch hoher Temperaturen bedürfen.

Die aus diesem Anlasse ausgeführten Untersuchungen beschäftigen sich wenig oder gar nicht mit der Anfangstemperatur und dem Minimaldrucke, welche den Beginn der Spaltung anzeigen; vielmehr ist ihre Aufgabe mit der Ermittlung der Bedingungen, unter welchen die Zersetzung möglichst vollendet ist, vollkommen gelöst.

Indessen ist es für manche Processe, bei welchen Fett mit Wasserdampf in Berührung kommt, z. B. für die Schmierung des Dampf-cylinders, nicht unwichtig, zu ermitteln, bis zu welchen Temperaturen und Drucken die einzelnen Fette mit Wasserdampf behandelt werden dürfen, ohne dass eine Hydrolisirung zu befürchten wäre.

Soweit mir bekannt geworden, enthält die Literatur nur eine einzige Arbeit, welche die Einwirkung überhitzten Dampfes auf Fette zum Gegenstande hat. In seiner „Untersuchung der Schmiermittel“¹⁾ hat Holde nebst einer Beschreibung der vorgenommenen Experimente eine Tabelle angegeben, aus welcher die Zersetzung von Talg und Rüböl durch überhitzten Dampf bei verschiedener Einwirkungsdauer und verschiedenen Dampfdrucken ersichtlich ist. Da diese Aufzeichnungen jedoch keinerlei weitergehende Schlüsse gestatten, so unternahm ich in der angegebenen Richtung eine Reihe von Versuchen, deren Ergebnisse im Nachstehenden dargelegt werden sollen:

¹⁾ Berlin 1897, Julius Springer, pag. 102 u. 103.

I. Einwirkung überhitzten Dampfes auf Fette im Autoclaven.

Da die käuflichen Fette verschieden weit in der Zersetzung fortgeschritten sind und die Untersuchung möglichst einheitlich gestaltet werden musste, so wurden sämtliche Fette vor der Untersuchung neutralisirt. Zu diesem Zwecke wurden durch Schütteln mit wässriger Natronlauge die Fettsäuren entfernt und der ölige Rückstand so oft mit Wasser gekocht, bis letzteres nur mehr schwach alkalische Reaction zeigte. Nach der sorgfältigen Trennung im Scheidetrichter wurde das Fett heiss filtrirt und war auch, wenn es nicht vollständig entwässert war, für die weitere Behandlung tauglich. — Je 30 g des Fettes wurden nun nebst 500 ccm Wasser in einen Autoclaven eingeschlossen, worauf auf die speciellen Temperaturen während der angegebenen Dauer erhitzt, nachher erkalten gelassen und abermals die Säurezahl bestimmt wurde. Letztere Berechnung musste deshalb gewählt werden, da wegen der verschiedenartigen Zusammensetzung der Fette die Berechnung auf Ölsäure direct unrichtige, diejenige auf das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren auch keine zuverlässige Auskunft über die fortschreitende Spaltung gegeben hätte. Denn aus den Versuchen geht hervor, dass nicht alle Glyceride unter gleichen Umständen mit allen ihren Fettsäuren auch gleichartiger Zersetzung unterworfen sind.

Tabelle I.

Der Druck von 7 Atm. wurde constant gehalten.

Name des Fettes	Säurezahlen nach			
	2 Std.	4 Std.	6 Std.	8 Std.
Cocosfett	0,1	0,3	0,5	0,9
Japanwachs	4,8	5,3	9,4	13,1
Kerntalg	17,5	37,2	67,3	84,8
Presstalg	15,3	38,3	65,5	81,6
Cacaobutter	12,3	24,5	45,1	62,6
Olivöl	15,1	32,1	53,0	71,4
Sesamöl	14,3	31,1	56,2	76,0
Cottonöl	10,0	23,2	36,3	51,7
Leinöl	11,4	21,1	43,3	56,1

Aus Tabelle I ist ersichtlich, dass Cocosfett und theilweise auch Japanwachs eine viel geringere Zersetzungsfähigkeit aufweisen, als die andern Fette, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass ersteres Fett zum Unterschiede von den meisten übrigen nur

nge Mengen Ölsäureglycerid enthält;
eser Unterschied verschwindet bei
einem Drucke von 15 Atmosphären schon
vollständig, wie aus Tabelle II ersichtlich ist.

Tabelle II.
Der Druck von 15 Atm. wurde constant gehalten.

Name des Fettes	Säurezahlen nach			
	1½ Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.
Cocosfett	78,6	90,2	123,9	185,5
Japanwachs	—	12,3	32,5	46,1
Kerntalg	—	62,3	106,3	155,8
Presstalg	—	60,4	98,7	160,2
Cacaobutter	—	34,5	76,1	160,5
Olivöl	—	66,5	114,5	159,5
Sesamöl	—	61,7	108,4	153,7
Cottonöl	—	42,2	80,2	128,6
Leinöl	—	38,1	78,5	130,5

II. Einwirkung strömenden überhitzten
Dampfes auf Fette.

Bei den vorstehend beschriebenen Ver-
suchen war die Dampftemperatur durch den
Druck gegeben; da indessen auch die Über-
hitzung trockenen Dampfes bei niedrigem
Drucke möglich ist, so wurden die Versuche
auch nach dieser Richtung hin ausgedehnt.
Das entsäuerte Fett befand sich in einem
mit Kühler verbundenen, in einem Ölbad
befestigten Kolben. In denselben wurde aus
einem Dampfkessel Dampf mit ca. 3 Atmo-
sphären Spannung geleitet, welcher zuvor eine
enge mit Bunsenbrenner heizbare Kupfer-
spirale behufs Überhitzung passirte. Vor
dem Überhitzer befand sich ein geschlossenes
mit Mineralöl gefülltes T-Stück, das zur
Anbringung eines Thermometers diente, welch
letzteres die Temperatur des überhitzten
Dampfes anzeigte. Bevor der Dampf in den
Kolben eingelassen wurde, wurde das Ölbad
auf eine coincidirende Temperatur gebracht.
War es schon bei der Arbeit mit dem
Autoclaven schwierig, den Druck genau
constant zu halten, so war die Einhaltung
der Temperatur bei diesen Versuchen geradezu
ausgeschlossen. Die angegebenen Zahlen sind
daher nur approximative. Die Säurezahl
wurde an einer Probe des Kolbeninhaltes
bestimmt, sobald Dampf von der gewünschten
Temperatur den Kolben eine halbe Stunde
lang passirt hatte. Die Resultate sind aus
der nachfolgenden Tabelle III ersichtlich:

Tabelle III.
Einwirkung eines Dampfes von 3 Atmosphären
Druck während ½ Stunde.

Name des Fettes	Säurezahl bei ca.			
	170°	180°	190°	200°
Cocosfett	—	—	0,2	0,4
Olivöl	0,6	1,0	3,1	8,9
Sesamöl	0,6	0,9	2,5	7,4

Schliesslich wurde noch das Verhalten
des Olivenöles bei der Einwirkung von in
seinem Drucke verschiedenen Dampfes im
Autoclaven geprüft, wobei die eminente
Zersetzlichkeit bereits bei relativ geringem
Drucke zu Tage trat, von der die Tabelle IV
ein anschauliches Bild giebt.

Tabelle IV.
Einwirkung eines Dampfes vom bezeichneten Atmo-
sphärendruck während 6 Stunden auf Olivenöl.

Atmosphärendr.	3	5	6	7	10	13	15
Säurezahl	6,4	35,3	41,7	53,0	62,3	108,3	159,5

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass
die mit Benützung des Autoclaven gewonnenen
Zahlen keine absoluten sein können, da die
innige Vermengung des Wassers mit dem
Fette hierbei zweifellos eine wesentliche
Rolle spielt und der Process beispielsweise
im Dampfeylinder oder bei der industriellen
Zersetzung der Fette (auch von der Ein-
wirkung der Magnesia abgesehen) in einem
mit Rührwerken versehenen Autoclaven anders
verlaufen wird, als in den für Laboratoriums-
zwecke construirten Apparaten.

Zur calorimetrischen Untersuchung von
Brennmaterialien.

Von G. Lunge.

Ich beabsichtige wenigstens für jetzt
nicht, mich auf eine Discussion darüber ein-
zulassen, ob man das von mir in dieser Zeit-
schrift S. 793 beschriebene Verfahren von
Parr zur Heizwerthbestimmung von Brenn-
materialien anderen Verfahren vorziehen solle
oder nicht. Die ausserordentliche Einfachheit
und Leichtigkeit des Arbeitens damit wird
ihm ohnehin den Weg bahnen. Wohl aber
scheint es mir nöthig, gegenüber den mir direct
widersprechenden Angaben von W. Hempel
im 46. Hefte d. Z., S. 1162 die Richtigkeit
der meinigen nachzuweisen.

Hempel giebt Einzelheiten über die
Preise des nach seinen Vorschriften von einer
Dresdener Firma gelieferten Apparates, die
sich zu 220 M. summiren, und bezeichnet
danach die von mir angeführten Unkosten eines
Bombenapparates = 1200 M. als „wesentlich
zu hoch gegriffen“. Das wäre ja nur zu
richtig, wenn ich von einem Hempel'schen
Apparate gesprochen hätte. Nun hatte ich
aber ausdrücklich gesagt, dass ich mich auf
Vergleichung mit einem Mahler'schen Ap-
parate beschränken würde, weil dieser von
allen denjenigen, die aus der Berthelot-
schen Bombe hervorgegangen sind, notorisch
die grösste Verbreitung hat. Nun kostet ein