

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 51.

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 Ermittelung 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 Dampfcylinders, 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 sämmtliche Fette vor der Untersuchung neutralisiert. 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
Olivenöl	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

ngre Mengen Ölsäureglycerid enthält; dieser 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
Cacao butter	--	34,5	76,1	160,5
Olivenöl	--	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 Versuchen war die Dampftemperatur durch den Druck gegeben; da indessen auch die Überhitzung 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 Atmosphären Spannung geleitet, welcher zuvor eine enge mit Bunsenbrenner heizbare Kupferspirale 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 anzeigen sollte. Bevor der Dampf in den Kolben eingelassen wurde, wurde das Ölbad auf eine coïncidirende 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 Kolbeninhaltens 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
Olivenöl	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 Dampfe im Autoclaven geprüft, wobei die eminente Zersetzung bereits bei relativ geringem Drucke zu Tage trat, von der die Tabelle IV ein anschauliches Bild giebt.

Tabelle IV.

Einwirkung eines Dampfes vom bezeichneten Atmosphärendruck 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 Dampfcylinder oder bei der industriellen Zersetzung der Fette (auch von der Einwirkung der Magnesia abgesehen) in einem mit Rührwerken versehenen Autoclaven anders verlaufen wird, als in den für Laboratoriumszwecke construirten Apparaten.

Zur calorimetrischen Untersuchung von Brennmaterialien.

Von G. Lunge.

Ich beabsichtige wenigstens für jetzt nicht, mich auf eine Discussion darüber einzulassen, ob man das von mir in dieser Zeitschrift S. 793 beschriebene Verfahren von Parr zur Heizwerthbestimmung von Brennmaterialien 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 Apparate beschränken würde, weil dieser von allen denjenigen, die aus der Berthelotschen Bombe hervorgegangen sind, notorisch die grösste Verbreitung hat. Nun kostet ein