

ist. Unsere Werte lassen sich durch das Massenwirkungsgesetz erklären, was namentlich bei der Zickzakkurve von Schröth (1,1% Ammoniak, 2,0% Wasser, 0 bis 10% Kohlensäure) nicht der Fall ist.

Zusammenfassung.

Die Bildungswärme von kristallisiertem Ammonsulfat aus gasförmigem Ammoniak und 100 bis 96,6%iger Schwefelsäure bei 20° sowie die Lösungswärme von Ammonsulfat in einem großen Konzentrationsbereich ebenfalls bei etwa 20° werden bestimmt; hierbei ergeben sich gegen Thomas merkliche Unterschiede. Verdünntes und mit Wasserdampf und Kohlensäure gemischtes Ammoniak wird bei etwa 20° in der technischen Ammoniak

sulfat-Schwefelsäure-Lösung absorbiert. Zusatz von Wasserdampf oder Kohlensäure allein ändern die Wärmetönung des reinen Ammoniaks nicht. Hingegen wird die Wärmetönung bei Zusatz beider Gase erniedrigt. Das weist darauf hin, daß NH₃OH sowie Ammoncarbamid im Dampfraum nicht vorhanden sind, wohl aber gewisse Mengen von Bicarbonat oder Carbonat. Der Gang der Wärmetönungen mit steigenden Zusätzen bestätigt bei Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes obige Annahme.

Aus Hilfsmessungen wird die Wärmetönung bei kontinuierlichem Betrieb (Zufüßen von konzentrierter Schwefelsäure) abgeleitet. [A. 68.]

Beitrag zur Erforschung der alkalischen Verseifung der Fette in alkoholischer Lösung in bezug auf die Bestimmung des Unverseifbaren.

Von Dr. J. DAVIDSOHN und Dipl.-Ing. E. J. BETTER,
Chemisches Laboratorium für die Öl-, Fett- und Seifen-Industrie, Berlin-Schöneberg.

(Eingeg. 18. April 1931.)

Über den Chemismus der bei der Bestimmung des Unverseifbaren bzw. der Verseifungszahl üblichen Verseifung durch alkoholische Alkalien war schon in früheren Zeiten viel die Rede. Daß bei der alkoholischen Verseifung als Zwischenprodukt Alkoholester der Fettsäuren entstehen, wurde wohl schon durch Untersuchungen festgestellt, die von dem Kreise Chevreuls ausgingen. Im Jahre 1852 stellt Duffy¹⁾ Versuche an mit Stearin, das er mit wechselnden Mengen Natriumalkoholat verseift, und findet, daß zwischen der Menge des zur Verseifung angewendeten Natriumalkoholats und der Menge des entstehenden Fettsäureesters Beziehungen bestehen.

Bouis²⁾ äußert sich wie folgt: Aus verschiedenen Versuchen ersehe ich, daß in Fällen, wo man das Fett mit einer zur vollkommenen Verseifung unzulänglichen Menge alkoholischer Kalilauge verseift, Ester der Fettsäuren entstehen.

Einen geringen Rückschlag in der richtigen Erkenntnis des Vorganges bezeichnet die Mitteilung Geiteles³⁾, der der Meinung war, ein Gemisch erhalten zu haben, das Abbauprodukte der Triglyceride in Form von Di- und Monoglyceriden darstelle, die bei der alkoholischen Verseifung entstehen.

Erst die Untersuchungen von Henriques⁴⁾ brachten vollständige Klärung. Die Zusammenfassung dessen, was er feststellen konnte, lautet wie folgt: Die Hydrolyse der Triglyceride verläuft beim Einmischen von alkoholischen Laugen immer so, daß stets in erster Phase das ganze Glycerin abgespalten und durch den Äthylrest ersetzt wird; es gelingt auch unter bestimmten Bedingungen, dieses Zwischenstadium glatt zu erreichen, bevor die wirkliche Verseifung weit vorgeschritten ist.

Henriques führte Verseifungen aus auf kaltem und heißem Wege und konnte zeigen, daß bei Tribenzoin, Tripalmitin, Leinöl, Mandel-, Rüb-, Oliven- und Rizinusöl schon bei Anwendung von 15% der nach Berechnung notwendigen alkoholischen Kalilauge Petrolätherextrakt entsteht, der leicht alkohollöslich ist und somit kein Neutralöl sein kann. Er stellt dann einwandfrei fest, daß der Rückstand Äthylester der Fettsäuren darstellt, und daß das Glycerin sich völlig abgespalten hat. Je konzen-

trierter die Lauge war, desto schneller ging der Vorgang der Umesterung vor sich. Wie schnell diese Umesterung verläuft im Gegensatz zur eigentlichen alkalischen Verseifung, die die zweite Stufe des Vorganges darstellt, kann aus folgender Tabelle von Henriques ersehen werden. Die Versuche, über die die Tabelle berichtet, wurden in folgender Weise ausgeführt: Das Öl wurde in einem Kolben mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Lauge versetzt und schnell durchgeschüttelt. Nachdem die Mischung sich klärte, wurde die überschüssige Lauge mit $\frac{1}{2}$ HCl neutralisiert, wobei gleichzeitig auch die Verseifungszahl bestimmt wurde. Nachdem der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt war, wusch man die gebildeten Seifen aus. Der Rest konnte dann nur unzersetzes und umgeestertes Glycerid sein. Durch die Destillationsmethode von Henriques wurden die Glyceride von den Fettsäureestern getrennt, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Ein- gewo- genes Fett in g	cm ³ $\frac{1}{2}$ KOH	Proz. der theor. erford. Menge	Dauer der Vers. i. min	Ge- funde- ne V.-Z.	Ver- seift i. Proz. d. Ein- waage	Das Unverseifbare
48	360	110	3	19,1	10	kein Glycerid, also nur Fettsäureester
48	150	47	3	19,75	10,41	kein Glycerid, also nur Fettsäureester
48	75	23,5	3,5	20,11	10,6	3 g Glycerid, Rest Fettsäureester
48	60+60 Alkohol	19	6,5	18,2	9,6	4,5 g Glycerid, Rest Fettsäureester

Die Tabelle zeigt, daß unabhängig von der Menge der Lauge nur ein ganz kleiner Teil (etwa 10%) des Fettes nach einigen Minuten der Reaktionsdauer als richtige Seife vorliegt; der Rest des Fettes jedoch, abgesehen von kleinen Mengen in den beiden letzten Fällen, verwandelte sich fast sofort in den entsprechenden Äthylester der Fettsäuren. Es ist also so, daß im allgemeinen die Reaktion der Umesterung mit großer Geschwindigkeit geschieht, demgegenüber die eigentliche alkalische Verseifung nun unvergleichlich langsamer erfolgt. Ist die Menge des Alkalins nicht viel größer als die äquivalente Menge, so stellt sich am Ende der Reaktion eine Art Gleichgewicht zwischen dem Fettsäureäthylester-

¹⁾ Liebigs Jahresberichte 1852, 513.

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 1857, 35, 45.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 1897, 429.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 1898, 338, 697.

Zwischenprodukt und der Seife ein, wobei dieser letzte Rest des Esters sich nur mit großer Schwierigkeit verseifen läßt.

Diese Erscheinung ist bei der Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten von großer praktischer Bedeutung, da man sie ohne Ausnahme mit alkoholischen Alkalien vornimmt. Es gibt so viele Fälle in der Analysenpraxis, wo bei mehrfacher Ausführung der Bestimmung des Unverseifbaren in ein und demselben Fett die Resultate außerordentlich schwanken. In anderen Fällen fällt es dem Chemiker auf, daß das Unverseifbare eines Talges oder Cocosöles sich ungewöhnlich hoch stellt. Ist der Petrolätherextrakt dann sehr erheblich, so ist es dem Analytiker klar, daß sich das Fett nicht vollständig verseift hat, und daß man die Verseifung mit der alkoholischen Lauge wiederholen muß.

Betrachtet man in solchen Fällen diesen Rückstand näher, so kann man sofort sehen, daß er von ganz anderer Beschaffenheit ist als das ursprüngliche Fett, das man zur Verseifung herangezogen hat. Es ist außerordentlich leichtflüssig, besitzt einen esterartigen Geruch und mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol. Der Umstand, daß der Rückstand andere Eigenschaften als das ursprüngliche Fett aufweist, ist, besonders bei ganz kleinen Mengen, außerordentlich irreführend, da der Praktiker der Meinung sein kann, daß er tatsächlich nur das in dem Fett ursprünglich befindliche Unverseifbare isoliert hat.

Aus den vorangegangenen Betrachtungen geht klar hervor, daß wegen der großen Differenz zwischen der Geschwindigkeit der Umesterung einerseits und der eigentlichen alkalischen Verseifung andererseits man fast immer Gefahr läuft, daß beim Abschluß der Verseifung noch immer Reste von Äthylester im Reaktionsgemisch vorliegen. Die wiederholt beobachteten Schwankungen der Resultate bei der Bestimmung des Unverseifbaren in Ölen und Fetten dürften zweifelsohne in vielen Fällen darauf zurückzuführen sein, daß das zur Untersuchung herangezogene Fett nicht vollständig verseift wurde und der Petrolätherextrakt nicht ganz von Äthylestern frei war.

Vor einiger Zeit hatten wir in unserem Laboratorium eine größere Anzahl von Handelstalgen auf ihren Gehalt an Unverseifbarem zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden reihenweise nach der Methode Spitz und Höning ausgeführt. In einigen Fällen waren die Ergebnisse außerordentlich schwankend und der Petrolätherextrakt wies alle Eigenschaften von Fettsäureestern auf. Als wir die Rückstände im Butterrefraktometer prüften, wiesen sie alle bei 20° die Zahlen 32—33 auf. Daß der Rückstand nicht unverseifter Talg sein konnte, bewies uns schon die Leichtflüssigkeit der Substanz. Die Refraktion der Talge ist auch viel höher als die festgestellte Konstante des vermeinten Unverseifbaren.

Erhält man bei der Untersuchung eines Talges einen abnorm hohen Gehalt an „Unverseifbarem“, so ist die Prüfung dieses Unverseifbaren im Refraktometer unerlässlich. Es war also von großem Interesse, zu erforschen, ob der obenerwähnte leichtflüssige Petrolätherextrakt von der Refraktionszahl 32—33 tatsächlich einen Fettsäureäthylester darstellt.

Um größere Mengen der Substanz zu erhalten, verseiften wir nun eine Probe Talg mit der etwas unter der theoretischen Menge der notwendigen alkoholischen Lauge. Der Petrolätherextrakt sah genau so aus wie die

Rückstände, die man erhielt, wenn die Verseifung abnorm verlief. Die Refraktion zeigte ebenfalls 32,2 bei 20°.

Das mikroskopische Bild bei 16° ist aus Abb. 1 zu ersehen.

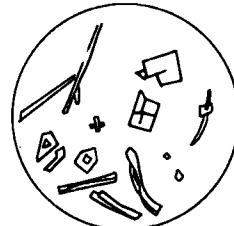


Abb. 1.

Spez. Gewicht	0,8751
Verseifungszahl	187,5
Hehner-Zahl	90,0
Neutralisationszahl der Fettsäuren	206,0

Wenn man bedenkt, daß die Verseifungszahl, berechnet für Triolein 181, für Tristearin 189,1, für Tripalmitin 209 ist, dann ergibt sich für eine Mischung 1 : 1 : 1 = 196.

Für eine Mischung von Olein-Palmitin und Stearin-säureäthylester ergibt sich rechnerisch eine Verseifungszahl von 186,5. Diese Zahl steht der gefundenen Verseifungszahl unserer Substanz sehr nahe.

Berechnet man die Hehnerzahl für eine Mischung von Olein-Palmitin und Stearinglycerid, so ergibt sich die Zahl 95,5. Für den entsprechenden Äthylester errechnet sich 90,7. Somit ist der Beweis erbracht, daß der von uns isolierte Rückstand eine Mischung von Fettsäureäthylestern ist. Da in allen Fällen, wo wir schwankende Resultate bei der Bestimmung des Unverseifbaren erhielten, der Extrakt dieselbe Refraktionszahl aufwies, können wir wohl annehmen, daß die Schwankungen in allen diesen Fällen vom Vorhandensein von Äthylestern im Rückstand herrühren.

Um die Eigenschaften der Fettsäureäthylester näher kennenzulernen, stellten wir in der Folge die synthetischen Produkte aus Olein-, Palmitin- und Stearin-säure dar.

Es wurden Reinpräparate von Kahlbaum in folgender Weise in ihre Äthylester umgewandelt.

10 Teile der Fettsäure wurden mit 50 Teilen Äthylalkohol, das zwei Teile Schwefelsäure enthielt, am Rückflußkübler gekocht. Die Mineralsäure wurde mit alkoholischer Lauge neutralisiert und der Überschuß an Alkohol abdestilliert. Na_2SO_4 und Seife wurden mit Wasser ausgewaschen, und die Äthylester mit Äther aufgenommen. Durch mehrmaliges Aufnehmen und vorsichtiges Trocknen wurde der neutrale Äthylester rein gewonnen.

Reiner Oleinsäureäthylester:

Spez. Gewicht 0,8805
Refraktions-Zahl bei 20° 39 Sk.-Teile.

Bei 16° war es noch flüssig und zeigte unter dem Mikroskop keinerlei Trübungen. Das polarisierte Licht wird nicht abgelenkt.

Palmitinsäureäthylester:

Spez. Gewicht 0,8682
Schmelzpunkt 22,5°
Refraktions-Zahl bei 20° 24,5 Sk.-Teile.

Die Kristallformen wurden unter dem Mikroskop einmal durch Erstarrenlassen der geschmolzenen Kristallmasse am Objektglas (Abb. 2), und einmal aus ätherischer Lösung bestimmt (s. Abb. 3).

Auch in diesem Falle wurden die Kristallformen unter dem Mikroskop auf zwei verschiedene Arten

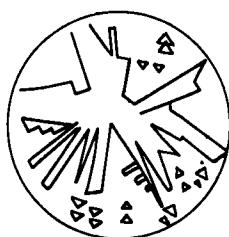


Abb. 2.

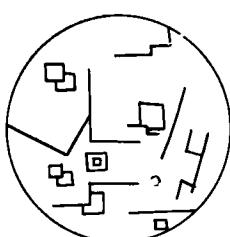


Abb. 3.

Stearinsäureäthylester:
Schmelzpunkt 38°
Refraktions-Zahl 28,5 Sk.-Teile.

untersucht; einmal durch Erstarrenlassen der geschmolzenen Kristallmasse am Objektglas (Abb. 4) und einmal aus ätherischer Lösung direkt am Objektglas (Abb. 5).



Abb. 4.

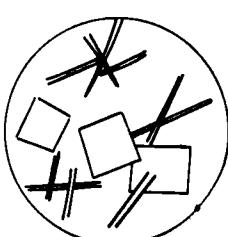


Abb. 5.

Betrachten wir die Refraktionszahlen dieser Reinkristalle, so ergibt sich für eine Mischung der drei Äthylester 30,7 als mittlere Refraktionszahl.

Diese Feststellung dient als ein weiterer Beweis, daß bei der abnorm verlaufenden alkoholischen Verseifung

der Rückstand außer dem natürlichen Unverseifbaren noch aus den Äthylestern der im Fett befindlichen Fettsäuren besteht. Die Schwankungen der Refraktionszahlen bei Rückständen, die bei der Bestimmung des Unverseifbaren aus einem und demselben Talg erhalten wurden, erklären sich durch die Gegenwart von Sterinen, die, je nachdem wieviel Fettsäureäthylester gleichzeitig zugegen ist, die Refraktionskonstante des Gemisches entsprechend beeinflussen.

Jedenfalls haben wir in der Ermittlung der Refraktionskonstante des Rückstandes bei der Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten eine Möglichkeit, die Reinheit des „Unverseifbaren“-Rückstandes zu beurteilen.

Die gegenwärtige Publikation soll das Augenmerk des Analytikers hauptsächlich auf die Gefahren richten, die der alkoholischen Verseifung durch den schwierigen Verlauf der Reaktion Fettsäureäthylester → Kaliseife eigenen ist.

Um der Gefahr vorzubeugen, wiederholen wir den Rat, den Analytiker seit jeher betonen, nämlich mit großem Überschuß und ausgiebig zu verseifen.

Es empfiehlt sich ferner, den Rückstand auf seine Refraktionskonstante zu prüfen, um das etwaige Vorhandensein von Fettsäureäthylester festzustellen und Irrtümern, die durch diesen Umstand entstehen können, vorzubeugen. Liegt die Refraktionszahl des verdächtigen flüssigen Petrolätherextraktes ungefähr bei 32 Skalenteilen, so ist die Gegenwart von Äthylestern wahrscheinlich, da eine derartige Refraktionszahl bei dem natürlichen Unverseifbaren nicht in Frage kommt, ganz abgesehen davon, daß die Durchführung der Bestimmung der Refraktionszahl bei natürlichem Unverseifbarem wegen des hohen Schmelzpunktes mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. [A. 63.]

Die Betätigungs möglichkeit von Chemikern als Wirtschaftsprüfer.

Von Prof. Dr. A. KLAGES, Berlin.

(Eingeg. 18. Juni 1931.)

In dem Entwurf des neuen Aktiengesetzes¹⁾ wird neben einem verstärkten Auskunftsrecht der Aktionäre in der Generalversammlung die Forderung aufgestellt, die Gesamtlage des Unternehmens von einer sach- und fachkundigen, unabhängigen Seite nachprüfen zu lassen. Die Prüfung²⁾ soll nicht, wie bisher, eine Art freiwilliger privatwirtschaftlicher Revision sein, sondern sie soll pflichtgemäß unter Berücksichtigung der Gesamtlage des Unternehmens aufgestellt werden. Das Ergebnis soll offenkundig dargelegt werden, soweit es das Wohl des Unternehmens irgendwie gestattet. § 110 des neuen Aktiengesetz-Entwurfes enthält eine Reihe von Bestimmungen für den Geschäftsbericht, welche die gesteigerte Offenlegungspflicht erkennen lassen: es soll nicht nur eine materielle Nachprüfung der Bewertung der Anlage und der Betriebsmittel, sondern es sollen auch alle wichtigen, den Geschäftsablauf und die Erträge des Unternehmens bestimmenden Umstände berücksichtigt werden³⁾. Es wird der Rechtssatz aufgestellt, „daß der gesteigerten Macht der Verwaltung bei der Betreuung fremden Kapitals eine gesteigerte Rechenschaftspflicht und Kontrolle entsprechen muß“.

¹⁾ Entwurf eines Gesetzes über Aktien- und Kommanditgesellschaften, Berlin 1930, W. de Gruyter & Co., Berlin.

²⁾ Hierzu gehört die bereits gesetzlich geregelte Revision der privaten Versicherungsgesellschaften und auch die in Aussicht genommene Revision der kommunalen Betriebe.

³⁾ Erläuternde Bemerkungen des Reichsjustizministeriums zu dem Entwurf.

§ 120 betont weiterhin als erstes Erfordernis bei der Bestellung von sachverständigen Prüfern (Wirtschaftsprüfern) neben einer ausreichenden Vorbildung im Buchprüfungswesen die Facheraufahrung. Deninach kommen als Wirtschaftsprüfer, außer den Revisoren, Treuhändern, Volkswirten, auch branchenkundige Fachleute in Frage, also buchtechnisch erfahrene Ingenieure, Chemiker oder Angehörige anderer technischer Berufe, die den gesamten Fragenkomplex z. B. eines chemischen Unternehmens und dessen Eingliederung in die Gesamtwirtschaft zu übersehen vermögen. Für diesen Berufsstand, den der Wirtschaftsprüfer, ist eine Neuregelung des Revisions- und Treuhandwesens zur Zeit in Vorbereitung. Sie beruht auf einem freien Vertrage der deutschen Länder, die unter Führung des Reichswirtschaftsministeriums sich verpflichten, nach formell und materiell einheitlichen Grundsätzen Wirtschaftsprüfer öffentlich zu bestellen. Diese Ländervereinbarung beschränkt sich auf die Grundzüge. Die praktische Durchführung wird dem „Beruf“ und der Wirtschaft überlassen. Die Vertretung der beteiligten Berufskreise liegt beim „Institut für das Revisions- und Treuhandwesen E. V.“, das als Standesvertretung der öffentlich bestellten Wirtschaftsprüfer ausgestaltet werden wird⁴⁾. — Die einheitlichen Grundsätze für die Zulassung zur öffentlichen Bestellung als Wirtschaftsprüfer werden von der „Hauptstelle“ festgelegt. Die Hauptstelle

⁴⁾ Öffentl. Tagung des Instituts für das Rev.- und Treuhandwesen v. 8. Juni 1931, Berlin.