CHEMISCHE UMSCHAU

auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse und Harze
(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Zentral-Organ

für die Industrien der Speise- und der technischen Fette und Oele, der Mineralöle und Schmiermittel, des Stearins und Glycerins, der Kerzen, der Seifen, der Firnisse und Lacke.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Schriftleitung u. mit vollständiger Quellenangabe gestattet.

XXIV. Jahrgang.

Stuttgart, Mai 1917.

Heft 5.

Inhaltsverzeichnis von Heft 5.

Originalarbeiten: W. Fahrion. Ueber die Bestimmung der Verseifungszahl. — R. Kissling. Aus der Technik der Raffination des Erdöls (Fortsetzung). — **Berichte:** A. Theorie. — B. Analyse. — C. Technologie: Fettgewinnung, Fettwirtschaft. — Harzgewinnung. — Industrie der Speisefette. — Glycerin- und Stearinindustrie. — Seifenindustrie. — Mineralölindustrie. — Firnis- u. Lackindustrie. — Linoleumindustrie. — Sonstiges. — **Bücherschau.** — **Gesetze, Verordnungen u. dergl.** — **Wirtschaftliche und vermischte Nachrichten.**

Über die Bestimmung der Verseifungszahl.

Von W. Fahrion.

Die Methoden der Fettanalyse ergeben in verschiedenen Händen nicht immer die wünschenswerte gute Uebereinstimmung der Resultate. Aus diesem Grunde setzte der Internationale Verein der Lederindustrie-Chemiker¹⁾ auf seiner Hauptversammlung in London im Sommer 1912 einen Ausschuss ein, welcher sich mit dieser Frage befassen und Vorschläge zur Verminderung der Differenzen machen sollte. Verf. war Vorsitzender dieses Ausschusses und sollte der nächsten Hauptversammlung in Wien, im August 1914, über die einleitenden Arbeiten Bericht erstatten.

Natürlich kam diese Versammlung nicht zustande, doch ist im Organ des I. V. L. I. C., dem „Collegium“ ein Bericht über die obigen Arbeiten erschienen²⁾. Naturgemäss war in erster Linie festzustellen, wie hoch die Differenzen bei verschiedenen Analytikern ausfallen

¹⁾ Dieser Verein wurde 1897 gegründet und zählte vor dem Kriege über 500 Mitglieder in 9 Sektionen: Deutschland, Oesterreich-Ungarn, England, Frankreich, Italien, Belgien, Holland, Skandinavien, Spanien. Er hat die Gerbereiwissenschaft ausserordentlich gefördert und es ist nur zu bedauern, dass er vermutlich infolge des Weltkriegs in die Brüche gehen wird.

²⁾ Zur Vereinheitlichung der Fettanalyse. Collegium 1914, Nr. 532, S. 599.

und zu diesem Zweck waren Muster fetter Oele, wie sie in der Lederindustrie Verwendung finden, an die Mitglieder des Ausschusses versandt worden.

Was nun im Besonderen die Bestimmung der Verseifungszahl betrifft, so war die Methode als bekannt vorausgesetzt, aber gewünscht worden, dass über die Konzentration der Lauge und Säure, sowie über die Kochdauer bei der Verseifung Angaben gemacht werden. Diese Angaben sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt und es mag noch bemerkt sein, dass von den 6 Analytikern Ba Italiener, Br und W Engländer, G Holländer und F und W Deutsche (F der Verf.) sind. Ein Oesterreicher, ein Franzose und ein dritter Engländer hatten ihre Resultate nicht abgeliefert.

	Einwage g	Menge u. Konz. der alkoh. Lauge	Kochdauer	Konzentration der Säure
Ba	1—2	25 cc n/2	1/2 Stunde	n/2 HCl
Br	2—3	— n/2	1/2 Stunde	n/2 HCl
F	3—4	40 cc n/2	5 Minuten	n/2 HCl
G	ca. 2	— n/2	2 Stunden	n/5 H ₂ SO ₄
P	1—2	25 cc n/2	1 Stunde	n/2 HCl
W	1,5—2	25 cc n/2	1/2 Stunde	n/2 H ₂ SO ₄

Nur Br hatte mitgeteilt, dass er stets einen blinden Versuch ausführe. Dazu bemerkte Verf., dass er dies auch zu tun pflege, dass es aber nicht jedesmal nötig sei, da durch

kurzes Kochen der Lauge deren Titer kaum verändert werde. Die gefundenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt.

	Deutscher Dorschtran	Neufundländer Codoil	Walfischtran	Häringstran	Sardinien-tran	Japantran	Leinöl	Rinderklauenöl
Ba . . .	184,84	178,67	185,64	183,29	190,96	183,26	186,96	193,98
Br . . .	184,7	179,5	182,5	183,6	186,7	184,3	191,6	—
F	186,0	179,5	186,3	181,6	190,9	184,5	190,0	193,8
G	186,4	178,6	188,3	187,3	193,3	185,2	190,0	197,0
P	178,6	171,3	181,95	176,4	185,7	176,6	188,1	192,7
W . . .	182,5	—	182,8	179,9	189,2	181,2	186,1	193,4
Grösste Differenz	7,8	7,3	6,3	10,9	7,6	9,9	5,5	4,3

Die Uebereinstimmung wurde natürlich als ungenügend bezeichnet und dass man angesichts der Möglichkeit so grosser Differenzen die zweite Dezimale ruhig weglassen kann, liegt auch auf der Hand.

Des weiteren wies Verf. auf eine früher von ihm veröffentlichte Arbeit³⁾ hin, in welcher folgendes festgestellt worden war: Die Trane mit niedriger Jodzahl, z. B. Japantran, Walfischtran, liefern gut übereinstimmende Werte für die Verseifungszahl, dagegen fallen die Werte bei Tranen mit hoher Jodzahl, z. B. Sardinientran, unso höher aus, je länger die Lauge einwirkt, je grösser der Alkaliüberschuss ist und je mehr die Lauge Wasser enthält. Es konnte auch der Grund für diese Erscheinung experimentell nachgewiesen werden: es werden bei intensiver Einwirkung der Lauge aus den stark ungesättigten Tranfettsäuren geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht (z. B. 73,8 und 76,8) abgespalten. Der damals untersuchte Dorschlebertran machte allerdings trotz hoher Jodzahl eine Ausnahme, er lieferte konstante Werte.

Mit obigem Hinweis steht im Einklang, dass G bei zweistündigem Kochen fast immer die höchsten Werte findet. Wenn man beim Rinderklauenöl seine hohe Zahl ausschaltet, so zeigen die übrigen eine befriedigende Uebereinstimmung. Auch beim Leinöl ist die Maximaldifferenz geringer als bei den Tranen. Aber auch hier ist sie noch zu hoch, dagegen wird man Abweichungen von 2, vielleicht auch 3 Einheiten seitens verschiedener Analytiker als zulässig erachten müssen. Um diese maximale Differenz in allen Fällen zu erzielen, machte Verf. folgende Vorschläge:

³⁾ Die Verseifungszahl der Trane, diese Z. 1899, 6, 25.

1. Die Einwage soll mindestens 3 g betragen.

2. Die Lauge soll möglichst wenig, jedenfalls unter 10% Wasser enthalten. Am besten löst man das Aetzkali direkt in 96%igem Alkohol, oder man verdünnt eine an sich vielleicht 10—15% Wasser enthaltende doppelt-normale Lauge mit 96%igem, ev. mit absolutem Alkohol auf das drei- bis vierfache Volumen.

3. Ein zweistündiges und auch noch ein halbstündiges Kochen ist bei den eigentlichen Fetten durchaus überflüssig; derartige Angaben wurden seit Jahrzehnten immer von einem Lehrbuch ins andere übernommen. Der Augenblick der eingetretenen Verseifung ist ja sehr deutlich daran zu erkennen, dass das Fett in Lösung geht, welche vollkommen klar und durchsichtig ist. Wenn man dann noch einige Minuten kocht, so hat man die volle Sicherheit, dass kein unverseiftes Fett mehr vorhanden ist.

4. Bei der Rücktitration darf der Wassergehalt der Lösung nicht über 50% steigen.

Von diesen Vorschlägen hat nun der dritte seitens eines amerikanischen Fachgenossen, D. Woodroffe⁴⁾, Widerspruch gefunden. Seine Versuche ergaben, dass eine Kochdauer von 10 Minuten nicht zureicht, dass dagegen eine solche von $\frac{1}{2}$ Stunde sogar für Trane und wahrscheinlich überhaupt für die meisten in der Lederindustrie angewendeten Öle reichlich genügt. Ueber die Ausführung des Verfahrens wird gesagt, dass 2 g Öl abgewogen, in eine konische Flasche gebracht,

⁴⁾ Bemerkung zur Verseifungszahl der Öle. The Journal of the American Leather Chemists Association 1916, 11, 161; Referat Collegium 1916, Nr. 559, S. 443.

25 cc n/10 alkoholische Kalilauge dazugegeben und das Kölbchen mit einem langen Luftkühler verbunden wurde. Dann wurde es 10 Minuten bzw. $\frac{1}{2}$ Stunde in das siedende Wasserbad gebracht und hierauf zurücktitriert. Die folgenden Zahlen wurden erhalten

	Nach 10 Minuten		Nach $\frac{1}{2}$ Stunde	
Rizinusöl . . .	181,0	182,0	181,8	181,9
Olivensöl . . .	167,0	175,8	207,4	208,0
Hanföl . . .	186,2	162,6	193,0	192,5
Dorschlebertran .	175,0	172,0	176,5	175,5
Japantran . . .	179,0	186,3	183,5	185,0
Walischtran . .	166,5	139,0	188,3	—
Span. Sardintran	101,6	76,5	124,1	126,3

Zu den Angaben Woodroffes wäre nun folgendes zu bemerken.

25 cc n/10 alkoholische Kalilauge enthalten, wie leicht zu berechnen, 140 mg KOH. 2 g Oel dagegen erfordern bei einer durchschnittlichen Verseifungszahl von 190 mindestens 380 mg KOH, ungerechnet den notwendigen Ueberschuss. Das Referat muss also einen Druckfehler enthalten, es muss ohne Zweifel anstatt n/10 n/2 alkoholische Kalilauge heissen.

Ob W. dem Vorschlag 2 gerecht wurde, d. h. ob seine Lauge weniger als 10% Wasser enthielt, geht aus dem Referat nicht hervor, es ist aber sehr wesentlich, denn ein höherer Wassergehalt verzögert die Verseifung. Dass der Bedingung 4 Genüge geleistet wurde, ist anzunehmen, trotzdem bei blosser Luftkühlung in $\frac{1}{2}$ Stunde ziemlich viel Alkohol verloren gehen kann.

Nur beim Rizinusöl genügte 10 Minuten langes Erhitzen in beiden Fällen. Das stimmt

mit der bekannten Tatsache überein, dass die Glyzeride von Oxyfettsäuren leichter verseifbar sind als diejenigen normaler Fettsäuren. Beim Dorschleber- und beim Japantran genügten 10 Minuten wenigstens in einem von zwei Fällen, in allen anderen Fällen war ein nur 10 Minuten währendes Erhitzen zu wenig.

Trotzdem kann ich W. auf das Bestimmteste versichern, dass 10 Minuten langes Kochen unter allen Umständen genügt, wenn man nach meiner Methode verfährt und in dieser Beziehung muss ich zugeben, dass ich mich vielleicht nicht genau genug ausgedrückt habe. Ich „erhitze“ nämlich nicht auf dem Wasserbad, sondern ich „koche“ in einem Erlenmeyerkolben direkt auf dem Drahtnetz unter öfterem Umschwenken, das die Verseifung sehr beschleunigt. Man hat so vor allen Dingen den schon früher erwähnten Vorteil, dass man den Verseifungsprozess mit dem Auge verfolgen kann und sieht, wie die Oeltropfchen allmählich verschwinden und eine vollkommen blanke Seifenlösung entsteht. Eine Kühlung ist überflüssig, wenn man den verdunsteten Alkohol vor der Titration wieder ersetzt. Ich habe Hunderte von Bestimmungen in dieser Weise ausgeführt, vor allen Dingen auch diejenigen in der zweiten Tabelle, und W. wird nicht behaupten wollen, dass auch nur eine der 8 Zahlen zu niedrig ist.

Im einzelnen wäre vielleicht noch anzufügen, dass das Olivenöl Woodroffes eine besondere Qualität sein muss, denn nach meinen Erfahrungen liegt die Verseifungszahl normalen Olivenöls unter 200. Der spanische Sardintran war entweder auch nach $\frac{1}{2}$ Stunde noch nicht vollständig verseift oder er war mit Mineralöl verschnitten, denn einen reinen Sardintran mit der Verseifungszahl 126 gibt es nicht.

Aus der Technik der Raffination des Erdöls.

Von Dr. Richard Kissling.

(Fortsetzung.)

1. Die Verarbeitung einer pennsylvanischen Erdölsorte.

a) Zur Gewinnung von Benzin, Leuchtöl, Mittelöl, Lagerschmieröl und Paraffin.

Vom Rohöl, das auf die oben angegebene Weise vom Wasser befreit ist, destilliert man zunächst mittels Dampfheizung die niedrigsiedenden, auf Benzin zu verarbeitenden Anteile ab und unterstützt zuletzt die Destil-

lation durch Einführung eines Dampfstromes in das Oel. Wenn das spez. Gew. des aus dem Kühler tretenden Destillates 0,730 bis 0,735 beträgt, unterbricht man die Destillation. Das entbenzinierte Oel wird nach seiner Abkühlung in die mit Feuer beheizten „Leuchtölkessel“ gepumpt, das Destillat durch fraktionierende Destillation je nach Bedarf in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, deren Zahl