CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Begründet von Dr. J. Klimont.

Herausgegeben von

Dr. Rob. Henriques

Berlin S.W., Kommandantenstr. 18.

Verlag von EDUARD BALDAMUS (Baldamus & Mahraun) in Leipzig.

Erscheint am 5. und 20. eines jeden Monats. Preis halbjährlich M. 6.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post, sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen.

Inserate: Die dreimal gespaltene Petitzeile kostet 20 Pfg., bei Wiederholungen entsprechender Rabatt.

Berechnung für $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{4}$ Seite nach Specialtarif.

Inserate auf den Umschlagseiten um die Hälfte theurer. Beilagen nach Übereinkunft.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Redaktion und mit Quellenangabe gestattet.

IV. Jahrgang.

Leipzig, 20. Mai 1897.

Heft 10.

Inhalt: Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Verseifungs- und Säurezahlbestimmung von Dr. Rob. Henriques. — Bericht über die Thätigkeit der Abtheilung für Oelprüfung der kgl. mechanisch-technischen Versuchsanstalten zu Berlin (Schluss). — **Technologie.** Erdnüsse und Erdnussöle. — Ueber den Walfischfang. — Die Terpentinsel-Fabrikation in Georgia. — Triester Mineralöl-Raffinerie. — Flüssiges Heizmaterial. — Neue Erdölkräftmaschinen. — **Patentauszüge.** — **Wissenschaftliches.** Ueber die Natur der Naphtene des russischen Petroleums. — Zur Analyse und Chemie des Asphalts. — **Analyse.** Entmischung der Olivenöle. — Verhalten von Gemischen von Oliven- und Baumwollsamölen in der Kälte. — Bestimmung von Erdnusszusätzen zur Chocolate — Zusammensetzung und Beurtheilung des amerikanischen Schweineschmalzes. — Zur Erkennung der Margarine. — Kennzeichen der Margarine. Zur Kenntniss des Eieröls. — **Litteratur.** — **Handelsnotizen.** — **Patentliste.** — **Marktberichte.**

Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Verseifungs- und Säurezahlbestimmung.

Von Dr. Rob. Henriques.

Vor Kurzem¹⁾ habe ich an dieser Stelle Vorschläge veröffentlicht, die die einheitliche Ausführung der Hübl'schen Jodzählbestimmung zum Zweck hatten, und die nicht etwa neue Gesichtspunkte geben oder originellen Analysenmethoden das Wort reden wollten, sondern lediglich diejenigen kleinen Abänderungen zusammenfassten, die bei vielen Fachgenossen als wirkliche und nothwendige Verbesserungen der von Hübl ursprünglich gegebenen Vorschriften bereits Aufnahme gefunden hatten, und deren allseitige und gleichmässige Benutzung allein die Erzielung gleichmässiger und vergleichbarer Resultate gewährleisten konnte.

Ich möchte es nun heute versuchen, auch für die Bestimmungen der Verseifungs- und Säurezahlen ein Gleiches durchzuführen, da auch hier in den verschiedenen Laboratorien und Versuchsanstalten bisher nicht gleichmässig verfahren und daher häufig Resultate erhalten wurden, die offenbar weitergehende Differenzen zeigten, als es der Natur oder Herkunft der zu Grunde liegenden Versuchsobjecte entsprach.

Verseifungszahl-Bestimmung.

Definition. Man versteht unter Verseifungs-

zahl bekanntlich die zur vollständigen Verseifung eines Fettes nothwendige Menge Alkali, in Zehntelprocenten Kalihydrat ausgedrückt. Ob diese Wahl der Bezeichnung eine glückliche ist oder nicht, ist vollständig gleichgültig, die von Köttstorfer eingeführte Zahl hat sich derart eingebürgert, dass eine Aenderung nur zu heilloser Verwirrung führen würde und ohne jeden Zweck wäre. In der Köttstorfer'schen Arbeit wird die Verseifungszahl bis zur ersten Decimale angegeben. In der That ist die Angabe auch der zweiten Decimale, wie man sie oft in Gutachten und technisch-wissenschaftlichen Arbeiten findet, durchaus zu verwerfen, da schon die erste Decimale eigentlich innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Da man zum Zurücktitriren des Alkaliüberschusses allgemein $\frac{n}{2}$ -Säure verwendet, so entspricht 1 cc dieser einer Verseifungszahl von 28. Eine Differenz in der Verseifungszahl von 0,1 entspricht mithin 0,00357 cc. Der mögliche Titrirfehler beträgt aber zum mindesten — auch bei doppelter Versuchsausführung — 0,01 cc. Es folgt daraus, dass man, um die erste Decimale auch nur einigermaßen sicher zu bestimmen, 3—4 gr Fett anwenden muss, und nicht, wie ursprünglich vorgeschrieben, 1—2 gr. In der That ist es zu

¹⁾ Chem. Revue 1897, 80.

empfehlen, jene Menge, wenn thunlich, stets zu Grunde zu legen. 0,1 Einheiten der Verseifungszahl entsprechen dann 0,01071—0,01428 cc. der Titirflüssigkeit.

Messgefässe. Zum Abmessen der Verseifungsflüssigkeit bedient man sich wohl allgemein einer 25 ccm-Vollpipette, zum Zurücktitriren einer genauen, in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette. Ueber ihre Wahl und sorgfältige Calibrirung ist nichts anzuführen nöthig. Bei einiger Uebung kann man zwischen zwei Theilstrichen der Bürette die Hundertstel-Cubikcentimeter recht wohl schätzen. Inwieweit man sich dabei besonderer Ablesungsvorrichtungen bedienen will, ist Sache des Geschmacks. Ich selber glaube bei directem Ablesen mit hintergehaltenem weissen Papier ebenso genau zu arbeiten, wie etwa mit der Schellbach'schen Ablesevorrichtung. Auch die Wahl des Bürettenverschlusses ist an und für sich natürlich gleichgültig. Ich bevorzuge den einfachen, in der Technik vielfach gebrauchten Glasstab-Verschluss. Von wesentlicher Bedeutung ist dagegen die vielfach nicht beachtete Grösse der Ausflussspitze, die man meist so wählt,¹⁾ dass 1 ccm 20—30 Tropfen fasst. Das würde einer Tropfengrösse von 0,05—0,033 ccm entsprechen. Da beim Titiren naturgemäss der letzte Tropfen nur zum Theil zum genauen Neutralisiren dient, zum anderen Theil im Ueberschuss zugesetzt wird, so kann die überschüssige Säure bei solcher Tropfengrösse leicht einmal 0,03—0,04 betragen, was bei 3—4 gr Fett einen Unterschied in der Verseifungszahl von 0,21 bis 0,36, bei 1—2 gr aber sogar von 0,42—1,12 machen kann. Im Allgemeinen kommt es auf Differenzen in der Verseifungszahl, wie es besonders die ersten sind, nicht gerade an, wenn man sich eben nur darüber klar ist, dass die Decimale auf Genauigkeit nicht Anspruch machen darf. Für möglichst genaue Bestimmungen aber empfehle ich doch, die Spitze kleiner zu machen und so zu wählen, dass die Tropfengrösse rund 0,02 ccm beträgt; es ist hierbei noch ein ebenso rasches und jedenfalls schärferes Titiren möglich.

Angewandte Substanzmenge s. o.

Verseifungslauge. Ob man zur Verseifung alkoholisches Kali oder Natron nimmt, ist an und für sich natürlich gleichgültig und unabhängig von der Berechnung auf KHO. Ich bevorzuge aber alkoholisches Natron, weil das kohlensäure Natron in Alkohol fast unlöslich ist, die Lauge mithin so gut wie kohlensäurefrei bleibt, wenn der Alkohol die richtige Stärke von 95 bis 96% hat. Die vielfach übliche Manier, die Ver-

seifungslauge durch Lösen des Alkali in wenig Wasser und Verdünnen mit Weingeist zu bereiten, vermeide ich deshalb und unterziehe mich lieber der Unbequemlichkeit, festes Aetznatron in 95%igem Alkohol am Rückflusskühler zu lösen und zu filtriren. Bei der kalten Verseifung ist eine derartige Herstellung sogar nothwendige Bedingung, da die wasserhaltige Lösung sich mit der petrolätherischen Fettlösung nicht klar mischt.

Art der Verseifung. Die quantitative Verseifung wurde früher ausschliesslich in der Wärme ausgeführt, bis ich vor einiger Zeit²⁾ gezeigt habe, dass sich alle Fette und Wachsarten unter passenden Bedingungen schon in der Kälte vollkommen verseifen lassen. Dies Verfahren der »kalten Verseifung« hat sich seither in vollem Umfang bewährt, ja es hat sich für gewisse Einzelfälle dem ursprünglichen Verfahren überlegen gezeigt; ich glaube deshalb beide Arbeitsmethoden als gleichberechtigt zur allgemeinen Benutzung empfehlen zu sollen.

1. Warme Verseifung.

Vorschrift: 3—4 gr Substanz werden in einem Kolben aus gutem Glas mit 25 cc $\frac{n}{2}$ -alkoholischem Natron (Kali) — oder mit 25 cc n-alkoholischem Alkali + 25 cc Alkohol — übergossen und $\frac{1}{2}$ —1 Stunde am Rückflusskühler in lebhaftem Sieden erhalten. Alsdann wird der Alkaliüberschuss mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurücktitirt. Der Titer kann in der Kälte bestimmt werden.

Bemerkungen: $\frac{n}{2}$ -Alkali wirkt weder bei einstündigem Kochen auf gute Glassorten ein, noch ändert sich der Titer etwa durch Einwirkung des Alkali auf den Alkohol. Da aber für den Fall der Verwendung schlechter Glassorten verschiedene Gefässe auch sehr verschieden leicht angegriffen werden, so wird in jedem Fall die Ausführung eines blinden Versuchs behufs Titerstellung ziemlich illusorisch. Dagegen ist die Verwendung eines Kühlers durchaus nothwendig, da in concentrirter Lösung das alkoholische Alkali beim Kochen Titeränderungen zeigt. Das von manchen Seiten beliebte Erhitzen des Kolbens ohne Kühler und nur mit einem Trichter bedeckt auf dem Wasserbad ist deshalb als unsicher zu verwerfen.

Ein grösserer Ueberschuss von Alkali ist auf solche Fette und Wachsarten, die nicht beim Verseifen überhaupt Anomalien zeigen, wie Wollfette und chinesisches Wachs, ohne Einfluss. Wo deshalb die kalte Verseifung und damit das Halten von alkoholischem n-Alkali in Gebrauch steht, empfiehlt es sich, statt der 25 cc $\frac{n}{2}$ -Alkali ebenso viel n-Alkali zu verwenden und

¹⁾ S. beispielsweise Friedheim, Leitfaden für die quant. chem. Anal., 1897, p. 60.

²⁾ Zeitschr. angew. Ch. 1895, 721; 1896, 221 u. 423; Chem. Rev. 1896, 103, 237, 254.

dem Versuch 25 cc Alkohol zuzufügen, um der Aufbewahrung zweier verschiedener Verseifungslaugen zu entgehen. Es wird damit auch der Zusatz von Alkohol zum fertig verseiften Versuch, der beim Zurücktitriren, der Lösungsverhältnisse der Seifen halber, oft unumgänglich ist, unnöthig.

2. Kalte Verseifung.

Vorschrift: a) für Oele und Fette: 3—4 gr Substanz werden in einem Kolben in der Kälte in 25 cc Petroläther gelöst, mit 25 cc n-Alkali versetzt und nach dem Umschwenken 12 Stunden bei Zimmertemperatur verschlossen aufbewahrt. Alsdann wird zurücktitrirt wie oben.

b) für Wachsarten: Statt in 25 cc Petroläther in der Kälte zu lösen, wird in ebenso viel Petrolbenzin (Siedebeginn mindestens 100°) in der Wärme gelöst, sofort die Verseifungslauge zugefügt, nochmals zur vollständigen Lösung einen Augenblick erwärmt, und nun in der Kälte, wie unter a), weiter verfahren.

Welche Vortheile die kalte Verseifung vor der warmen hat, braucht an dieser Stelle nicht nochmals auseinandergesetzt zu werden. Dass freilich das letztere Verfahren, seit langen Jahren ausgeübt und in allen seinen Theilen längst erprobt, nicht ohne weiteres zu Gunsten eines neuen völlig aufgegeben werden wird, ist einleuchtend. Wer indessen einmal das so einfache kalte Verfahren durchprobt haben wird, wenn die Unnöthigkeit des längeren Erwärmens, das Sparen des Kühlers von Werth ist oder wer sich von den so erzielten helleren Verseifungslaugen, die einen scharfen Titrationsumschlag gewährleisten, von der grösseren Sicherheit, die diese Methode bei der Wachsanalyse bietet, überzeugt hat, der wird gewiss ganz oder doch theilweise zu ihr übergehen. Ich glaube deshalb beide Methoden als bei richtiger Ausführung gleichberechtigt empfehlen zu sollen. In allen den Fällen, wo das Alkali nicht allein die Ester verseift, sondern auch weitergehend auf ungesättigte Alkohole, Kohlenwasserstoffe u. s. w. zu wirken im Stande ist, wie ich das für die Klasse der Wollfette nachgewiesen habe, wird weder die warme noch die kalte Verseifung ein zuverlässiges Maass für die zur einfachen Esterspaltung nöthige Alkalimenge ergeben. Doch scheint mir auch hier die letztere Methode wenigstens bessere Uebereinstimmung in den Resultaten zu gewährleisten.

Bezeichnung. Wie ich vorgeschlagen habe, der Jodzahl die Bezeichnung (H) resp. (W) beizufügen; je nachdem dieselbe nach Hübl oder Waller ausgeführt ist, so möchte ich auch der Verseifungszahl die Angabe (w) oder (k) hinzugeben sehen, je nachdem die warme oder kalte Verseifung ausgeführt wurde. Wie aber dort diese Buchstaben nicht lediglich den Autor der bevorzugten Methode

angeben, sondern zugleich darauf hinweisen sollen, dass die Analyse nach vereinbarten einheitlichen Ausführungsbestimmungen vorgenommen wurde, so soll auch hier die empfohlene Bezeichnung zugleich die Angabe enthalten, dass die Verseifungszahl unter Berücksichtigung aller im Vorausgehenden erwähnten Punkte ausgeführt wurde, soweit nicht von anderer Seite meine Vorschläge modificirt und verbessert werden mögen.

Säurezahl-Bestimmung.

Definition. Analog der Verseifungszahl bezeichnet man als Säurezahl die Menge Kalihydrat in Zehntelprocenten, die nothwendig ist, um die in 1 gr der Ausgangssubstanz enthaltene freie Säure zu neutralisiren. Leider wird von manchen Seiten die bei der Titration verbrauchte Menge an Alkali auf äquivalente Procente Schwefelsäureanhydrid oder gar Oelsäure umgerechnet und so angegeben; andere wieder geben sie in Säuregraden oder Graden Burstyn an. Ich möchte empfehlen, die hierdurch unleugbar verursachte Verwirrung dadurch zu heben, dass lediglich die soeben definirte Säurezahl, auf eine Decimale bestimmt, einheitliche Anwendung findet.

Für die Messgefässe, die anzuwendende Substanzmenge und die Art der Titration gilt dasselbe wie bei der Verseifungszahl. Da es hier häufig auf kleine Differenzen ankommt — beispielsweise bei der Säurezahl-Bestimmung von Schmierölen — so thut man gut, der Bürettenspitze die oben empfohlene Weite zu geben und möglichst viel Substanz zu verwenden (5—10 gr), man kann alsdann das Halten sehr verdünnter Titirlaugen ($\frac{n}{10}$) vermeiden, deren stark unbeständiger Titer eine wiederholte Controlle bedingt; ausserdem ist es, speciell für öffentliche Laboratorien sehr unbequem, viele Laugen verschiedener Stärke zu halten. Ich titrire für gewöhnlich mit wässriger $\frac{n}{2}$ -Natronlauge, indem ich die Substanz in Petroläther oder Aether löse und etwa die Hälfte Alkohol beifüge. Natürlich kann man ebenso gut alkoholische $\frac{n}{2}$ -Lauge benutzen. Hier eine einheitliche Wahl zu treffen, ist überflüssig, da die Resultate bei richtiger Ausführung vollkommen übereinstimmen. Setzt man den möglichen Titrirfehler selbst = 0,02 cc, so macht das bei 5 gr Substanz eine Differenz in der Säurezahl von 0,11 = 0,0553 % Oelsäure = 0,196 Säuregraden, bei 10 gr mithin die Hälfte, Differenzen, die kaum je von Bedeutung sein werden. Doch muss es natürlich jedem unbenommen bleiben, auch mit $\frac{n}{4}$ - oder $\frac{n}{10}$ -Lauge zu titriren, es wird alsdann aber die Verwendung wässriger Lauge kaum möglich, sondern die alkoholischer nothwendig sein.