CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Technisch-Wissenschaftliches Zentralorgan
für die Industrien der Fette, Öle und Mineralöle, der Seifen-, Wachs-, Kerzen- und
Lackfabrikation, sowie der Harze.

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

XX. Jahrgang.

Hamburg, Oktober 1913.

Heft 10.

Inhaltsverzeichnis von Heft 10.

Originalarbeiten: Ueber Geschwindigkeits-Reaktionen in der Fettchemie I, Dr. Krumbhaar. — Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachstypen für das Jahr 1912, Prof. Dr. W. Herbig (Schluss). — Bestimmung des Paraffingehaltes von Mineralölen, Dr. F. Schwarz und Dr. H. v. Huber. — Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1912, Dr. Leopold Singer (Fortsetzung). — **Berichte: Wissenschaftliches:** Kiefernussöl, Maxwell Adams und August Holmes. — Kapoksaamen und Kapoköl, H. Matthes und H. Holtz. — Kautschukharze, Dr. Martin Klassert. — **Analyse:** Beitrag zur Untersuchung von Holzöl, Utz. — Verfahren zum Nachweis von Rüböl, Hans Kreis und Emil Roth. — Ueber den Prozentgehalt der Türkischrotöle, Prof. Dr. W. Herbig. — Nachweis von Benzol in Benzin, F. v. Bruchhausen. — Destillation von Erdöldestillaten unter normalem Druck, Dr. A. Scheller. — Prüfung und Beurteilung von Dampfturbinenölen, Dr. Hans Kantorowicz. — **Technologie:** Zum Nickelgehalt in Nahrungsmitteln, W. Normann und E. Hugel. — Ueber Firnistörungen, Dr. Hans Wolff. — **Literatur.** — **Liste deutscher Patente.** — **Patentübersichten.** — **Deutsche Patentschriften.** — **Zollamtliches.** — **Verschiedenes.** — **Waren-Preis-Liste.**

Ueber Geschwindigkeits-Reaktionen in der Fettchemie I.

Von Dr. Krumbhaar.

(Aus dem Laboratorium der Firma Herbig-Haarhaus, Lackfabrik, Köln-Bickendorf.)

Eine ganze Reihe von analytischen Konstanten, unter denen die Verseifungs- und Jodzahl eine Hauptrolle spielen, dienen in der Fettchemie zur Identifizierung der einzelnen Öle und Fette. In vielen Fällen sind diese Zahlen jedoch nicht charakteristisch genug, um zwischen einzelnen Ölen eine genügend zuverlässige Entscheidung treffen zu können. Um auch in solchen Fällen wesentlichere, zahlenmäßige Unterschiede hervortreten zu lassen, lag es nahe, nicht allein die nach vollendeter Reaktion erhaltenen Zahlen, die allgemein benutzten Konstanten, zu bestimmen, sondern den Reaktionsverlauf, insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit, unter bestimmten Bedingungen festzulegen. Derartige Versuche sind im folgenden an der Verseifungs- und Jodierungs-Reaktion sowie an dem Trockenprozess des Leinöles vorgenommen. Man ging dabei von der Annahme aus, dass sich Unterschiede in der Beschaffenheit verschiedener Partien ein und desselben Öles und der aus den Ölen ge-

wonnenen Produkte in der Geschwindigkeit der Verseifung, der Jod- und der Sauerstoffaufnahme zeigen würden.

Für die fraglichen Versuche konnten nur Verseifungen und Jodierungen im homogenen System zur Anwendung kommen. Ist das an der Reaktion beteiligte Öl nicht in der Gesamtflüssigkeit gelöst, würde also ein inhomogenes System vorliegen, wie etwa bei der Verseifung mit wässrigen Alkalien, so lassen sich keine für die gedachten Zwecke brauchbaren Zahlen erhalten. Die Geschwindigkeitswerte sind hier in allererster Linie von der Feinheit der Verteilung des Öles, von der mechanischen Bewegung des Reaktionsgemisches, von der Löslichkeit des Öles in den im Gemisch vorhandenen Stoffen und ähnlichen Ursachen abhängig. Bei der Ausführung der Versuche wurde stets auf Einhaltung konstanter Temperatur geachtet, da Temperaturschwankungen die Ergebnisse völlig verschleiern können. Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

ist so gross, dass eine Erhöhung der Temperatur um ca. 10° die Geschwindigkeit auf das Doppelte erhöht.

Im folgenden ist die Bestimmung der Verseifungs- und Jodierungsgeschwindigkeit an Leinölen verschiedenen Polymerisations-Zustandes, an einigen Holzölen und verschiedenen Harzsorten vorgenommen worden.

Um die Verseifungsgeschwindigkeit von Oelen zu messen, bedurfte es vor allem einer Methode, die gestattete, die Bestimmung in homogener Lösung auszuführen; denn wie oben erwähnt, können nur in einfasigen Gebilden Geschwindigkeitswerte erhalten werden, die allein von der chemischen Natur der Oele und nicht von dem Grade ihrer Löslichkeit, der Verteilung und der Bewegung usw. abhängig sind. Für den vorliegenden Zweck erwies sich die von Henriques für die kalte Verseifung angewandte Methode als brauchbar. Wegen der Schwerlöslichkeit der zur Untersuchung gelangenden dickgekochten Oele war es jedoch erforderlich, die Mengen und Konzentrationsverhältnisse zu variieren. Die Versuchsausführung war folgende: Eine bekannte Menge Oel wurde in Leichtbenzin aufgelöst und zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt; dazu wurde ein abgemessenes Quantum $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge gefügt, das Gemisch bei konstanter Temperatur erhalten und in gewissen Zwischenräumen in aliquoten Teilen die überschüssigen Mengen Alkali mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert.

Die Versuche wurden zunächst mit vier Leinölen verschiedenen Polymerisations-Zustandes ausgeführt: ihre Säurezahlen waren vorher nach der üblichen Methode, ihre Verseifungszahlen durch Verseifung in der Hitze bestimmt worden und aus der Differenz der beiden die Esterzahlen berechnet worden. Die erwähnten Konstanten der vier Oele finden sich in folgender Zusammenstellung:

Natur des Leinöles	Verseifungszahl	Säurezahl	Esterzahl
Oel Nr. 1, rohes Leinöl.	194,5	1,1	193,4
• • 9, 40 Std. bei 200° erhitzt	194,8	3,4	191,4
Oel Nr. 15, 30 Std. bei 260° erhitzt	191,1	7,4	183,7
Oel Nr. 17, 10 Std. bei 300° erhitzt	193,1	17,8	175,3

Zu der Tabelle ist zu bemerken, dass Oel Nr. 1 noch völlig dünn, Oel Nr. 9 bereits etwas eingedickt war, Oel Nr. 15 die Konsistenz von dickem Standöl besass, während Nr. 17 schon

stark fadenziehend geworden war. Deutlich lässt die Tabelle erkennen, wie mit steigender Konsistenz infolge Zersetzung die Säurezahlen anwachsen, die Esterzahlen abnehmen. Wesentliche Mengen Unverseifbares haben sich bei der Polymerisation nicht gebildet, die Verseifungszahlen sind nahezu konstant geblieben.

Für die erste Versuchsreihe wurden die vier Oele 1, 9, 15, 17 in Benzin zu 50 ccm aufgelöst und 100 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzugefügt; zur Titration wurden von diesen Lösungen 30 ccm herauspipettiert. Die Versuchstemperatur betrug 22° .

Das Resultat ist in den nachstehenden Tabellen ganz kurz zusammengestellt. Die erste Spalte enthält den Zeitpunkt der Titration in Minuten nach Beginn des Versuches, die zweite die dabei gefundenen Verseifungszahlen, die dritte die aus diesen durch Subtraktion der Säurezahlen erhaltenen Esterzahlen und in der letzten Spalte findet sich die Menge des Verseiften, ausgedrückt in Prozenten des überhaupt Verseifbaren. Der Einfluss des Säuregehaltes wurde für die Berechnung ausgeschaltet, indem man den Rechnungen die Esterzahlen zugrunde legte. Die Menge des Alkaliüberschusses wurde durch den verminderten Säuregehalt der höher gekochten Oele nur ganz unwesentlich verringert.

Oel Nr. 1.

Minuten	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
32	88	87	45,1
62	121	120	62,2
123	159	158	81,9

Oel Nr. 9.

Minuten	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
36	101	98	51,3
63	138	135	70,6
126	163	160	83,8

Oel Nr. 15.

Minuten	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
38	109	102	55,5
65	137	130	70,6
127	168	161	87,5

Oel Nr. 17.

Minuten	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
39	114	96	54,8
68	142	124	70,8
130	166	148	84,5

Schon die Tabelle lässt deutlich erkennen, dass wesentliche Unterschiede zwischen den Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Oele nicht bestehen; nach ca. 35 Minuten ist in allen Fällen die Hälfte, nach 120—130 Minuten reichlich 80% verseift worden. Dasselbe geht aus der folgenden graphischen Darstellung noch klarer hervor. Auf der Horizontalen ist die Zeit in Minuten, auf der Vertikalen die Menge des Verseiften in Prozenten aufgetragen:

Mit Ausnahme einer einzigen, wahrscheinlich durch Versuchsfehler entstellten Zahl liegen sämtliche Werte sehr nahe auf ein und derselben Kurve oder mit anderen Worten: Die vier Oele verseifen sich alle mit gleicher Geschwindigkeit, obgleich sie sich in ganz verschiedenen Polymerisationszuständen befinden und gemeinhin auch als ganz verschieden widerstandsfähig gegenüber verseifenden Agentien angesehen werden.

Dieses merkwürdige Resultat wurde durch zwei weitere, etwas länger ausgedehnte Versuche unter sonst gleichen Bedingungen mit Leinöl 1 und 15 bestätigt:

Leinöl Nr. 15.

Zeit	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
30 Min.	101,0	93,6	50,9
95 „	158,8	151,4	82,0
145 „	173,5	166,1	90,2
215 „	179,8	172,4	93,5
18 Std.	188,2	180,8	98,4

Die Tabellen in graphischer Darstellung ergeben folgendes Bild:

In der Zeichnung sind die dem Leinöl 1 entsprechenden Werte durch Punkte, die auf das Öl 15 bezüglichen durch Kreuze angedeutet; man erkennt mit aller Deutlichkeit, dass sich beide Versuchsreihen mit grösster Annäherung in ein und dieselbe Kurve einordnen. Es ist also wiederum das dickgekochte Öl ebenso rasch verseift worden wie das rohe Leinöl. Ganz geringe Unterschiede in der Verseifbarkeit der beiden Öle machen sich nach längerer Einwirkung doch bemerkbar, wie aus den nach 18 Stunden gefundenen Zahlen hervorgeht. Nach dieser Zeit war das reine Leinöl völlig, das gekochte dagegen nur zu 98,4% verseift.

Die eigenartige Erscheinung, dass stark polymerisierte Öle in homogener Lösung im Anfang ebenso rasch verseift werden wie rohes Leinöl, wurde in einer weiteren Versuchsserie nachgeprüft. Ausser den Ölen Nr. 1, 9 und 15, einem dickgekochten Leinöl-Holzölgemisch wurden auch zwei rohe Holzöle in die Untersuchung gezogen. Die Konstanten der Holzöle hatten folgende Werte:

Verseifungszahl	Säurezahl	Esterzahl
Holzöl I 193,6	6,0	187,6
„ II 193,2	3,0	190,2

In der Absicht, die Verseifungsgeschwindigkeit zu verlangsamen und dadurch etwaige Unterschiede leichter messbar zu machen, wurde eine geringere Menge alkoholischer Kalilauge angewandt als in den vorherigen Versuchen; zu 8 g Öl, das sich in 50 ccm Benzinlösung

befand, wurden nur 75 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge gefügt und von dem Reaktionsgemisch 25 ccm zur Titration verwandt. Die Temperatur betrug 25°. Es ergab sich das auffallende Resultat, dass durch Verminderung der Alkalimenge die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich verlangsamt wurde. Die gegenüber der ersten Versuchsreihe um 3° erhöhte Temperatur bedingte im Gegenteil eine geringe Reaktionsbeschleunigung. Wegen der geschilderten geringen Empfindlichkeit der Verseifungsgeschwindigkeit gegenüber einem Alkali-Ueberschuss machte sich in sämtlichen Versuchen niemals ein Einfluss des Säuregehaltes der Öle bemerkbar; durch sofortige Bindung eines Teiles des Alkalis hätte er andernfalls die Verseifungsgeschwindigkeit herabsetzen müssen.

Die drei Versuchsreihen hatten das in folgenden Tabellen zusammengestellte Ergebnis:

Leinöl Nr. 1.

Zeit	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
30 Min.	87,5	86,4	44,6
63 „	119,1	118,0	61,1
132 „	154,2	153,1	79,3
18 Std.	191,0	189,9	98,4

Leinöl Nr. 9.

Zeit	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
33 Min.	89,3	85,9	45,1
66 „	124,2	120,8	63,4
134 „	152,4	149,0	78,0
18 Std.	191,0	187,6	98,4

Leinöl Nr. 15.

Zeit	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
35 Min.	91,0	83,6	45,4
66 „	122,5	115,1	62,5
137 „	152,4	145,0	78,9
18 Std.	183,7	176,3	95,7

Leinöl-Holzölgemisch.

Zeit	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
37 Min.	94,6	85,0	47,5
69 „	122,5	112,9	63,1
139 „	152,4	142,8	79,8
18 Std.	183,7	174,1	97,3

Holzöl I.

Zeit	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
39 Min.	96,9	90,4	48,1
73 „	127,6	121,6	64,9
143 „	156,6	150,0	79,8
18 Std.	191,0	185,0	98,4

Holzöl II.

Zeit	Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
41 Min.	98,0	95,0	50,0
75 „	125,9	122,9	64,7
146 „	156,0	153,0	80,5
18 Std.	192,8	189,8	100,0

Die nachstehende graphische Darstellung zeigt deutlich, dass sich sämtliche Werte, interessanterweise auch die des Holzöles, in denselben Kurvenzug einordnen.

Wiederum zeigen sich bei den einzelnen Oelen dieser Versuchsreihe Unterschiede erst nach 18 Stunden. Unter den gewählten Bedingungen war nur das Holzöl II völlig verseift, nahezu vollständig Leinöl Nr. 1 und 9 und das Holzöl I. Zu 97,3% war das Leinöl-Holzöl und zu 95,7% das 30. Stunden auf 260° erhitze Leinöl 15 verseift worden.

Um die geringen Unterschiede der Verseifbarkeit, die sich zwischen den einzelnen Oelen nach etwa 18 Stunden bemerkbar machen, deutlicher hervortreten zu lassen, wurden die Mengen des Benzins in dem Verseifungsgemisch erhöht, in der Annahme, dass eine verdünntere Lösung auf die Ausbildung von Differenzen günstig einwirken würde. Zu den Versuchen, die mit Leinöl Nr. 1, 9 und 15 ausgeführt wurden, wurden 20 g Oel in 50 ccm Benzin gelöst, dazu 20 ccm $\frac{2}{3}$ alkoholischer Kalilauge gefügt und nach 18stündigem Stehen im Thermostaten bei 18° titriert. Wie erwartet, ergaben sich unter diesen Bedingungen grössere Unterschiede:

Verseifungszahl	Esterzahl	Prozente Verseiftes
Leinöl Nr. 1 176,6	175,5	91,2
„ „ 9 177,3	173,6	90,7
„ „ 15 172,6	155,2	84,3

Durch längeres Erhitzen nimmt die Widerstandsfähigkeit gegenüber verseifenden Agenzien in geringem Masse zu. Nach der gleichen Zeit

sind von dem dicken Oel Nr. 15 etwa 7% weniger verseift als von dem rohen Leinöl. Das Verhalten des nur wenig eingedickten Oeles war bei der Verseifung gegenüber dem rohen Leinöl nur unwesentlich verändert.

Das Ergebnis der Versuche über Verseifungsgeschwindigkeit ist kurz zusammengefasst folgendes:

Rohes Leinöl wird mit derselben Geschwindigkeit verseift wie dickgekochtes; geringe Unterschiede zeigen sich erst bei längerer Einwirkung in der Kälte und in stark verdünnter Lösung.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Differenzen für die Analyse verwertet werden können. Die früher gefundenen Verseifungsgeschwindigkeiten, die sich als gänzlich von dem Polymerisationszustande abhängig erwiesen, sind in zweiphasigen Systemen und nicht in homogener Lösung bestimmt worden. Sie sind daher in erster Linie bedingt durch die Löslichkeit und Feinheit der Verteilung des Oeles und die Bewegung des Reaktionsgemisches. Die Differenzen sind also in diesem Falle auf rein mechanische Ursachen zurückzuführen.

Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Oele und Wachsarten für das Jahr 1912.

Von Prof. Dr. W. Herbig, Chemnitz.

(Schluss.)

b) Türkischrotöle und ähnliche Produkte.

F. W. Richardson und W. K. Walton¹⁾ geben für ein sulfuriertes Rizinusöl folgende Zusammensetzung an: Natriumsalz der Rizinölsulfosäure 14,73%, Monoglyzerid derselben Säure 4,40%, Rizinrizinölsäure 3,33%, Rizinölsäure 8,91%, Natriumrizinoleat 10,47%, Unverseifbar 0,17%, Dirizinolein 4,21%, Tririzinolein 1,05%, Rizinolein 0,82%, NaCl 0,24%, Na₂SO₄ = 0,16%, Wasser 50,90%, Glycerin 0,82%. Uebersieht man diese Analysenwerte und bedenkt, dass bei der Analyse der Türkischrotöle eine auch nur angenäherte Bestimmung einzelner dieser hier angeführten chemischen Individuen bis jetzt überhaupt noch nicht durchgeführt worden ist, so erwacht ein lebhaftes Interesse, die Analysenmethoden der Verfasser kennen zu lernen, die es ermöglichen, Di- und Tririzinolein bis auf die hundertstel Prozente zu bestimmen. In Fortsetzung früherer Studien über Türkischrotöle wurde von W. Herbig²⁾ die Bestimmung des Gesamtfettes mit dem Apparat von Röhrig, das Verhalten der Türkischrotöle gegen Azeton und das Tonerdebindungsvermögen analytisch verfolgt. Eugen Schmidt, Lodz³⁾, erhält nach dem D. R. P. 245 902 türkischrotölartige Produkte aus Pflanzenölen, deren Fettsäuren oder aus Derivaten der beiden, beziehungsweise deren Mischungen, indem die Oele mit Persulfat auf 200° C und darüber erhitzt werden. Für 10 kg

Rizinusöl werden 100—150 g Natriumpersulfat zugesetzt und die Mischung unter Rühren bis auf 245° erhitzt, wobei ein braunes homogenes Oel entsteht. Die so erhaltenen Produkte sind unlöslich in Wasser, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Mineralölen und liefern mit Rizinusölsäure oder anderen Fettsäuren oder mit Seifenlösungen gemischt Softenings. Beim Verseifen mit Aetzkali entstehen daraus Produkte, die als Ersatz des Türkischrotöles beim Färben und Drucken mit Pararot geeignet sind. Hochwertige Türkischrotöle werden nach der D. R. Patentanmeldung 33943 von Adolf Grün, Zürich¹⁾, durch Behandlung von Rizinusöl in Lösung oder Suspension mit Chlorsulfon erhalten, worauf das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und neutralisiert wird. Die im Türkischrotöl enthaltene wertvollste Verbindung ist der Schwefelsäureester, der sich nach dem gewöhnlichen Sulfurierungsprozess bekanntlich nur zu einem geringen Prozentsatz bildet, nach diesem neuen Verfahren aber in grossen Mengen erhalten werden soll. Nach Angaben von Urbain J. Thuan²⁾ werden sulfurierte Oele aus Rinderklauenöl, Olivenöl und Rizinusöl in der vegetabilischen und Chromgerberei viel verwendet. Die analytische Bestimmung der sulfurierten Fettsäuren, die der Verfasser durch Erhitzen mit Säure im Druckfläschchen ausführt, muss als veraltet bezeichnet werden, da Verfasser dieses Berichtes bereits vor 12 Jahren ein ganz exaktes und dabei einfaches Verfahren für diese Bestimmung angegeben hat.

¹⁾ Chem.-Ztg., Rep. 1912, p. 177.

²⁾ Färber-Zeitung 1912, p. 89, d. Seifens.-Ztg. 1912, Nr. 14.

³⁾ Chem. Rev. 1912, p. 228.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1912, p. 1504.

²⁾ Chem. Centralblatt 1912, II, p. 881.