Beiträge zur Kenntniss der Verseifung der Fette.

Von

Dr. von der Becke,

Assistenten der landw. Versuchsstation Münster i/W.

Mit dem Namen »Fett« bezeichnen wir im allgemeinen ein Gemenge von Triglyceriden der Palmitin-, Stearin- und Oelsäure. Bei den thierischen Fetten hat sich diese Annahme auch durchweg bewahrheitet; bei den Pflanzenfetten dagegen haben sich einige nicht unbedeutende Abweichungen ergeben. So wurde von J. König, J. Kiesow und B. Aronheim*) bei der Verseifung verschiedener Pflanzenfette durchweg weniger Glycerin gefunden, als zur Bildung von Glycerinäthern der fetten Säuren nothwendig ist; es war daraus zu schliessen, dass die Pflanzenfette freie Fettsäure enthalten, denn die in den Pflanzen gleichzeitig vorkommende Menge Cholesterin ist zu gering, um eine Bindung der Fettsäuren bewirken zu können. Zur Verseifung werden neben Kali- und Natronhydrat sämmtliche basischen Oxyde verwendet, letztere den eben genannten gleichwerthig erachtet und höchstens in der Weise unterschieden, dass das Behandeln der Fette mit ersteren »Verseifung« genannt wird, während der beim Behandeln mit Metalloxyden stattfindende Vorgang »Pflasterbildung« heisst.

Man nahm bis jetzt an, dass die Triglyceride so wie die übrigen Aether durch sämmtliche genannten Reagentien vollständig in Salze der fetten Säuren und in Glycerin zerlegt würden, dass man wenigstens auf diese Weise stets die gleichen Mengen Glycerin erhalte.

J. König**) hat zur Verseifung der Fette und Trennung der Producte folgendes Verfahren vorgeschlagen:

»Eine abgewogene Menge Fett wird mit einer hinreichenden Menge Bleioxyd 1:2 unter Wasserzusatz innig vermenget und längere Zeit unter öfterem Umrühren und Erneuern des verdunsteten Wassers im Wasserbade bei 90—100° C. erwärmt, die verseifte Masse wiederholt mit heissem Wasser durchgeknetet, letzteres abfiltrirt und bei gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand enthält das Glycerin. Zur Reinigung von

*) Landw. Versuchsstationen 17, 12.

**) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel Bd. 2, S. 249.

etwa mit durchfiltrirtem Bleioxyd löst man es in Alkohol, filtrirt, verdampft bei gelinder Wärme und wägt.

Die vom Glycerin befreiten Bleiseifen werden getrocknet, alsdann in einem Cylinder mit Aether geschüttelt, wodurch ölsaures Blei gelöst wird. Die klare Aetherlösung wird abgehoben und das Ausziehen mit Aether 3—4 mal wiederholt, bis alles ölsaure Blei gelöst ist. Die sämmtlichen Aether-Auszüge werden zur Wiedergewinnung des Aethers in einem vorher gewogenen Kolben abdestillirt, der Rückstand getrocknet und gewogen.

Durch Bestimmung des Bleigehaltes in dem Rückstand erfährt man die Menge Oelsäure oder die derselben ähnlichen flüssigen Fettsäuren.

Den im Cylinder verbliebenen Rückstand, der stearin- und palmitinsäures etc. Blei enthält, zerlegt man direct unter successivem Zusatz mit verdünnter Salzsäure, lässt erkalten und schüttelt abermals wiederholt mit Aether aus. Derselbe nimmt die frei gewordenen festen Fettsäuren auf, die, durch Destillation von Aether befreit, getrocknet und gewogen werden.

Um zu sehen, ob der Rückstand von Chlorblei noch Glycerin enthält, verdampft man denselben, nachdem man die freie Salzsäure durch Bleioxyd abgestumpft hat, zur Trockne, zieht mit Alkohol aus, verdunstet denselben und prüft den eventuellen Rückstand auf Glycerin.«

Als ich auf Veranlassung des Herrn Dr. J. König auch das Cacaofett in derselben Weise verseifen wollte, um eventuell einen Unterschied zwischen diesem und anderen Fetten, die zur Verfälschung der Cacaobutter verwendet werden, zu finden, ergab sich, dass dieses Fett nicht durch Bleioxyd (wenigstens nach dem üblichen Verfahren) verseifbar ist.

Es wurde dies Veranlassung, die Verseifung mit Bleioxyd, Kali- und Kalkhydrat vergleichend neben einander zu prüfen, und ausser Cacaobutter noch folgende Fette: Kuhbutter, Talg, Schmalz, Olivenöl, Rüböl, Leinöl und endlich Gemenge von Cacaofett und Butter und Cacaofett und Talg in Untersuchung zu ziehen.

Die Verseifung wurde in folgender Weise ausgeführt:

1) Mit Bleioxyd genau wie oben angegeben, nur wurde mehrere Stunden und in einzelnen Fällen Tage lang im Wasserbade erhitzt.

2) Mit Kalihydrat wurde im allgemeinen die Hehner'sche Methode zur Untersuchung des Butterfettes befolgt.

Die Fette wurden in Alkohol gelöst, Kalihydrat in Stangenform (ungefähr gleiches Gewicht) zugesetzt und bis zur Syrupconsistenz auf

dem Wasserbade eingedampft. Die Abscheidung der gesammten Fettsäuren erfolgte durch verdünnte Schwefelsäure und die Trennung der Oelsäure von den festen Fettsäuren wurde durch Ueberführen in die Bleisalze ausgeführt. Es wurde dann dasselbe Verfahren wie bei der Bleiverseifung eingehalten. Die saure, von den Fettsäuren abfiltrirte Lösung enthält das Glycerin. Man gewinnt dieses nach Neutralisation der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure durch Kalicarbonat, Abdampfen bei gelinder Wärme bis zur Trockne und Extrahiren mit Aether-Alkohol.

3) Mit Kalkhydrat wurde in der Weise verseift, dass die Fette in Alkohol gelöst wurden. Man fügte dann die gleiche Menge gebrannten Kalkes zu und verdampfte den Alkohol auf dem Wasserbade. Das Glycerin gewann ich hier wie bei der Bleiverseifung durch Auskneten mit heissem Wasser. Etwa mit in Lösung gegangener Kalk wurde durch Kohlensäure gefällt. Die Kalkseife wurde mit Aether ausgeschüttelt. Auf den in Aether löslichen Theil komme ich später noch zurück. Die Säuren scheidet man zweckmässig durch Schwefelsäure ab.

Zur Bestimmung des Glycerins ist noch zu bemerken, dass dasselbe in folgender Weise getrocknet wurde:

Nachdem die Verseifungsproducte wie oben angegeben extrahirt waren und die das Glycerin enthaltende Flüssigkeit bei gelinder Wärme zum Theil verdunstet war, wurde der letzte Rest der anhängenden Flüssigkeit, um durch Verdampfen des Glycerins einen Verlust zu vermeiden, im Exsiccator entfernt. Nach dem Wägen wurde das Glycerin in Wasser gelöst, um zu sehen ob eine klare Lösung entstand; im anderen Falle filtrirte man. Die letzten Reste des Lösungswassers wurden stets über Schwefelsäure im Exsiccator entfernt und schliesslich das so gereinigte Product als Glycerin angesehen und gewogen. Die Reaction, dass Glycerin Kupferoxyd mit lasurblauer Farbe löst, war mir ein Beweis, dass ich in Wirklichkeit Glycerin vor mir hatte.

Die auf diese Weise gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	Butter	Cacao fett	Talg	Schmalz	Oliv enöl	Raböl	Leinöl	Cacao fett u. Butter *)	Cacao fett und Talg **)
1) Verseifung mit Bleioxyd.									
Angewendet in Grammen .	14,30	16,38	16,42	14,20	15,00	10,00	10,00	17,17	14,06
Oelsaures Blei in Grammen	5,20	12,10	16,14	7,85	—	—	—	6,02	12,25
mit Blei in Procenten	43,69	33,52	43,23	40,90	39,54	—	—	42,09	37,02
Also Oelsäure in Grammen	2,92	7,94	9,16	4,64	—	—	—	3,49	7,71
Feste Säuren (Palmitin- und Stearinsäure) in Grammen	10,35	8,28	7,57	9,57	—	—	—	12,60	6,68
Glycerin (in Wasser löslich) in Grammen	1,14	0,04	0,03	0,94	0,56	0,42	0,44	1,28	0,01
Wiedererhalten in Grammen	14,41	16,26	16,76	15,15	—	—	—	17,37	14,40
Oder in Procenten:									
Oelsäure	20,61	49,06	55,82	32,68	—	—	—	20,28	54,86
Feste Säuren	72,38	50,54	46,10	65,95	—	—	—	73,41	47,54
Glycerin	7,98	0,23	0,13	6,60	3,76	4,20	4,40	8,05	0,09

2) Verseifung mit Kalihydrat.

Angewendet in Grammen .	13,79	14,05	15,25	16,36	11,96	10,00	20,00	—	—
Oelsaures Blei in Grammen	8,87	5,87	9,81	7,20	—	—	—	—	—
mit Blei in Procenten	40,82	23,22	34,54	32,97	35,58	—	—	—	—
Also Oelsäure in Grammen	5,25	4,51	6,42	4,83	—	—	—	—	—
Feste Säuren in Grammen	6,16	9,03	9,63	9,94	—	—	—	—	—
Glycerin (in Wasser löslich) in Grammen	1,46	0,84	1,19	1,35	0,77	0,46	1,24	—	—
Wiedererhalten in Grammen	12,87	14,38	17,21	16,12	—	—	—	—	—
Oder in Procenten:									
Oelsäure	38,08	32,03	42,12	29,44	—	—	—	—	—
Feste Säuren	44,62	64,27	63,16	60,78	—	—	—	—	—
Glycerin	10,59	5,99	7,84	8,27	6,41	4,58	6,20	—	—

3) Verseifung mit Kalkhydrat.

Angewendet in Grammen .	5,19	6,61	9,13	7,79	—	—	—	—	—
Mit Aether extrahirt in Gr.	0,63	3,89	4,31	3,64	—	—	—	—	—
Glycerin (in Wasser löslich) in Grammen	0,42	0,15	0,22	0,72	—	—	—	—	—
Oder in Procenten:									
Mit Aether extrahirt . .	12,13	58,81	47,23	46,81	—	—	—	—	—
Glycerin	7,99	2,19	2,43	9,27	—	—	—	—	—

*) 9,13 g Cacao fett und 8,04 g Butter. **) 7,40 g Cacao fett und 6,66 g Talg.

Sieht man vorstehende Tabelle an, so wird man auf den ersten Blick finden, wie verschieden die Einwirkung der Agentien auf die Fette ist, besonders was die Ausbeute an Glycerin anbelangt. Die Menge des Glycerins ist bei der Verseifung mit Kalihydrat in allen Fällen die bedeutend höhere. Während bei den leicht verseifbaren Fetten, und zu diesen rechne ich Butter, Schmalz, Olivenöl etc., der Unterschied nicht so deutlich hervortritt, ist er um so grösser bei den schwerer verseifbaren Fetten. Das Cacaofett und der Talg geben bei der Bleiverseifung nur Spuren von Glycerin, und diese Spuren sind auch noch kaum als Glycerin zu bezeichnen, da die Glycerinreaction mit Kupferoxydhydrat nicht mehr erkennbar war.

Ebenso verhält sich die Mischung von Cacaofett und Talg, während die Mischung eines leicht verseifbaren Fettes, der Butter, mit Cacaofett die gleiche Menge Glycerin gibt, als wenn Butter allein verseift wird. Ob der Grund hierfür vielleicht darin zu suchen ist, dass die einmal eingeleitete Reaction sich weiter fortpflanzt, also gleichsam in statu nascendi wirkt, lasse ich dahin gestellt. Ein Fehler in der Behandlung kann nicht gut vorliegen, da die Summen der gefundenen Mengen der einzelnen Verseifungsproducte mit der angewandten Menge gut stimmen. Das Plus in den meisten Fällen rührt theils von dem bei der Verseifung aufgenommenen Wasser her, theils von der etwas zu hoch gefundenen Menge Oelsäure, da dieselbe wie bekannt begierig Sauerstoff absorbirt und weder unter Luftabschluss noch bei niedriger Temperatur gearbeitet wurde.

Wie die Menge des Glycerins, so ist auch das Verhältniss zwischen flüssigen und festen Säuren, resp. Säuren, deren Bleisalze in Aether löslich und unlöslich sind, sehr verschieden. Ich will von einer Erklärung hierfür einstweilen Abstand nehmen und nur bemerken, dass der verschiedene procentische Bleigehalt bei den in Aether löslichen Bleisalzen, der bald höher, bald niedriger als der für ölsaures Blei verlangte, nämlich 26,79 %, ist, entweder in der Bildung von basischem oder saurem ölsaurem Blei, oder darin seinen Grund hat, dass neben der Oelsäure niedrigere Fettsäuren vorhanden sind resp. entstehen, die also einen höheren Bleigehalt als Oelsäure erfordern.

Die als »feste Säuren« aufgeführte Säure-Menge scheint nach der Elementaranalyse ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure zu sein. Dieselbe ergab:

	Butter	Cacaofett	Talg	Schmalz
€	75,53 %	75,75 %	75,28 %	76,01 %
H	12,10 <	13,08 <	13,17 <	13,69 <

Ein Gemenge aus gleichen Theilen Palmitin- und Stearinsäure
 $(\text{C}_{16} \text{H}_{32} \text{O}_2 + \text{C}_{18} \text{H}_{36} \text{O}_2)$ zusammengesetzt verlangt

€	75,56 %
H	12,59 <

Der Nachweis der von C. T. Kingzett*) dargestellten Theobrominsäure $\text{C}_{64} \text{H}_{128} \text{O}_2$ im Cacaofett mit 81,68 % Kohlenstoff ist mir bis jetzt nicht gelungen; jedoch bin ich mit der Fortsetzung dieser Untersuchung beschäftigt.

Von den bei der Verseifung mit Kalkhydrat entstehenden Salzen ist das der Oelsäure in Aether löslich und es lag die Vermuthung nahe, dass der in Aether lösliche Theil ölsaures Calcium sei. Doch eine quantitative Bestimmung des Kalkes beim Cacaofett ergab nur 0,0001 % $\text{Ca} \Theta$, so dass also von dieser Verbindung nicht die Rede sein konnte. Es ist daher vielleicht möglich, dass in diesem Falle eine Zersetzung des Fettes eintritt, dass möglicherweise neben unzersetztem Oelsäure-Triglycerid sich der schwer verseifbare Oelsäure-Aethyläther nach der Gleichung

bildet. Jedenfalls ist diese Substanz schwer verseifbar; denn wenn man sie mit Kalilauge erwärmt, zur Trockne verdampft und in Wasser wieder aufnimmt, so schwimmt auf der Kalilauge eine ölige Schicht, ein Beweis, dass sie nicht verseift ist oder doch nur theilweise. Die Elementaranalyse ergab vor der Verseifung (1) und nach der Verseifung (2) folgende Zahlen:

	1	2
€	76,59 %	76,50 %
H	12,36 <	12,00 <

Die Substanz scheint daher durch abermaliges Verseifen und zwar mit Kalihydrat keine Veränderung erlitten zu haben.

Auch will ich noch bemerken, dass die mit Bleioxyd schwer verseifbaren Fette (Cacaobutter und Talg) durch vorheriges mehrstündiges Erhitzen mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure im Druckfläschchen auf 150° C. leichter verseifbar werden. Die auf diese

*) Journal of the Chemical society. vol. XXXIII 1878 S. 38. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin 1877 S. 2243.

Weise behandelten Fette lieferten bei der Bleiverseifung beim Cacaofett 1,28 %, beim Talg 4,32 % Glycerin, während ohne diese Behandlung nur 0,23 % resp. 0,13 % erhalten wurden.

Mit vorstehenden, noch lückenhaften Ausführungen, die durch weitere Untersuchungen ergänzt werden sollen, habe ich nur zeigen wollen, dass bei einigen Fetten die Methode der Verseifung mit Bleioxyd im Stiche lässt, dass man ferner, wenn es sich um eine genaue Bestimmung der in einem Fett vorhandenen Glycerinmenge handelt, mit Kalihydrat in der angegebenen Weise verseifen muss. Die früher im hiesigen Laboratorium für Pflanzenfette gefundenen Glycerinmengen dürften im allgemeinen zu niedrig ausgefallen sein. Indess auch die vorstehend bei den Pflanzenfetten (Cacaofett, Oliven-, Lein- und Rüböl) durch Verseifen mit Kalihydrat gefundene Glycerinmenge reicht nicht hin zur Bindung der Fettsäuren als Triglyceriden und die früher von J. König gezogene Schlussfolgerung, dass diese Fette zum Unterschiede von den thierischen Fetten zum Theil aus freien Fettsäuren bestehen, wird dadurch nicht alterirt.

Münster i/W. im Februar 1880.

Zur Gehalts-Bestimmung des Glycerins.

Von

Dr. **Wilhelm Lenz.**

Gelegentlich anderweitiger Untersuchungen stellte sich eine Prüfung des A b b e'schen Refractometers *) auf seine Verwendbarkeit für specielle quantitative Bestimmungen als nothwendig heraus und wurde dieselbe mit Hülfe einer Anzahl Glycerin-Lösungen ausgeführt. Gleichzeitig wurden die specifischen Gewichte dieser Lösungen, aus denen auch der Gehalt an wasserfreiem Glycerin berechnet werden sollte, mit Hülfe eines Pyknometers **) sorgfältigst bestimmt. Die erhaltenen Resultate dürften nicht ohne allgemeineres Interesse sein.

Sämmtliche Materialien und Gefässe waren durch längeres Verweilen im Wägezimmer auf gleiche Temperatur gebracht, das Eingiessen

*) Vergl. E. Abbe, Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens fester und flüssiger Körper; Jena, Mauke 1874 und Sitzungsberichte der Jenaischen Gesellschaft für Medicin und Naturwissenschaft, Sitzung vom 21. Febr. 1879.

**) 15,2285 g Wasserinhalt bei 12,00 C., Thermometer in 0,20 C. getheilt (die specifischen Gewichte beziehen sich auf Wasser von 120).