

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, März 1913.

Heft 3.

Inhaltsverzeichnis von Heft 3.

Originalarbeiten: Die Bestimmung des Seifengehaltes konsistenter Fette, Prof. Dr. J. Marcusson. — Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsorten für das Jahr 1912, Prof. Dr. W. Herbig. — Ueber Linoxyn, Dipl.-Ing. Felix Fritz. — Jahresbericht auf dem Gebiete der zur Firnis- und Lackherstellung verwendeten Rohstoffe, Hilfs- und Ersatzstoffe, sowie der Firnis- und Lackfabrikation für 1912, Professor Max Bottler. — Die Oelrohstoffversorgung Deutschlands. — *Berichte: Wissenschaftliches:* Früchte und Oel von Balanites Sp. von Portugiesisch-Ost-Afrika. — »Katiau«-Samen und -Fett von Britisch-Nord-Borneo. — Beitrag zur Kenntnis der ölhaltigen Samen von Ximenia americana L., Dr. F. Schröder. — Ueber einige Büffel- und Schafmilcherzeugnisse Siebenbürgens, Dr. F. Bamtnier. — Terpentinöle aus Indien. — Fraktionierte Verseifung von Fetten, A. J. Vandevelde. — Alkoholyse und die Zusammensetzung des Kokosöles, G. D. Elsdon. — *Analyse:* Nachweis von Verfälschungen in Leinöl, G. D. Elsdon und Herbert Hawley. — Untersuchungsverfahren von chinesischem Holzöl, Dr. W. Höpfner und H. Burmeister. — Beiträge zur Kenntnis der gehärteten Öle und zum Nachweis der Arachinsäure, Hans Kreis und Emil Roth. — Nachweis von vegetabilischen Ölen in Margarine, L. Settimj und L. Maurantonio. — Nachweis von Mineralöl in Wollfettöleinen, L. Settimj. — Japanisches Holzöl, A. Chaston Chapman. — Farbenreaktionen von Sojaöl, L. Letting. — Wollfettstearin, E. Coen. — Glycerinbestimmung in Fetten, R. Willstätter und A. Madinaveitia. — Untersuchung von chinesischem Holzöl, A. Chaston Chapman. — *Technologie:* Einige Versuche zur Herstellung von Linoleum mit bisher zu diesem Zwecke nicht benutzten Materialien, Felix Fritz. — Galip-Harz. — Galipnüsse. — *Literatur.* — *Liste deutscher Patente.* — *Deutsche Patentschriften.* — *Zollamtliches.* — *Verschiedenes.* — *Waren-Preis-Liste.*

Die Bestimmung des Seifengehaltes konsistenter Fette.

(Mitteilung aus dem Königlichen Material-Prüfungsamt.) Von Professor Dr. J. Marcusson.

Der Seifengehalt konsistenter Fette wird in der Regel, d. h. bei Abwesenheit von erheblichen Mengen flüchtiger in Wasser löslicher Fettsäuren, titrimetrisch durch Ermittlung der freien Säure einerseits, der nach Zersetzen der Seifen mit Mineralsäure und Auswaschen der letzteren mit Wasser erhältlichen Gesamtsäure (Summe von freier und aus Seifen in Freiheit gesetzter Säure) andererseits festgestellt. Die Differenz ergibt die Menge der in Form von Seifen vorliegenden Fettsäuren. Bestimmt man nun noch das Molekulargewicht der Fettsäuren und die Art der Seifenbasis, so lässt sich der Seifengehalt des Fettes berechnen.

Schwierigkeiten können sich bei der Anwendung des titrimetrischen Verfahrens ergeben, wenn dunkle oder künstlich gefärbte Fette zur Untersuchung vorliegen, weil die Titration der dann erhältlichen gefärbten Lösungen manchmal nicht scharf durchzuführen ist.

Ferner ist das Verfahren, wie schon oben erwähnt, dann nicht ohne weiteres anwendbar,

wenn, z. B. bei Verwendung ranziger Fette, Seifen wasserlöslicher Fettsäuren in erheblichen Mengen zugegen sind, weil diese Säuren bei dem vorgeschriebenen Ausziehen der zur Zersetzung der Seifen verwendeten Mineralsäure mit Wasser gleichfalls zum Teil ausgelaugt werden, so dass der Seifengehalt zu niedrig gefunden wird.

Zur Behebung dieser Schwierigkeiten ist das nachfolgend beschriebene gewichtsanalytische Verfahren ausgearbeitet worden, welches auf der Beobachtung beruht, dass sich die in konsistenten Fetten findenden Seifen durch ihre Schwerlöslichkeit in Azeton von den öligen Bestandteilen und durch ihre leichte Löslichkeit in Benzolalkohol von den in Azeton unlöslichen, rein organischen Anteilen trennen lassen.

Versuchsausführung: 10 g Fett werden in einem Erlenmeyerkölbchen mit 100 ccm frisch destilliertem Azeton in der Kälte so lange unter mehrfachem Zerdrücken mit einem vorn abgeplatteten Glasstabe digeriert, bis sich nach einigen

Stunden, nötigenfalls Stehen über Nacht, die festen Bestandteile in feiner Verteilung abgeschieden haben. Man filtriert dann ab und wäscht noch so lange mit Azeton aus, bis eine Probe des Auszugs beim Verdampfen keinen nennenswerten Rückstand mehr ergibt. In die Azetonlösung gehen Mineralöle, fette Öle, Teeröle usw. über, ungelöst bleiben auf dem Filter zurück die Seifen (Kalk-, Natronseifen usw.) und rein anorganische Bestandteile (Beschwerungsmittel, Kalk, Graphit). Behufs Isolierung der Seifen wird das Filter durchgestossen, der Niederschlag mit heissem Benzolalkohol (9:1) quantitativ in ein Kölbchen gespült und in diesem mit dem Lösungsmittel kurze Zeit gekocht. Die Seifen gehen in Lösung und können durch Filtration in der Wärme leicht von den Beschwerungsmitteln getrennt werden. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht bei 105° getrocknet und gewogen. Man erhält so unmittelbar den Gehalt an Seifen.

Bei Gegenwart grosser Mengen Alkaliseife empfiehlt es sich, zur schnellen Erreichung des konstanten Gewichtes, die Benzolalkohollösung in einer Schale einzudampfen, welche zuvor mit ausgeglühtem Sand gewogen ist (entsprechend dem Vorgehen bei der Bestimmung der Trockensubstanz in Seifen).

In einzelnen Fällen wurde beobachtet, dass sich die Seifen bei der angegebenen Azetonbehandlung nicht in feiner Verteilung ausschieden, man erhielt vielmehr klumpige, Öl einschliessende Massen. Dieser Missstand war darauf zurückzuführen, dass zur Herstellung der Fette ungewöhnlich zähflüssige und daher in Azeton schwer lösliche Öle verwendet waren. Bei Vorliegen derartig bereiteter Fette giesst man die zuerst erhaltene Azetonlösung ab und behandelt den klumpigen Rückstand von neuem mit 50 bis 100 ccm Azeton. Die Seife scheidet sich dann in der erforderlichen feinen Verteilung ab. Man wäscht zunächst wie oben vorgeschrieben mit Azeton aus, zum Schluss, wenn das Öl grösstenteils entfernt ist, wäscht man mit einem Gemisch von drei Teilen Azeton mit einem Teil bei 50° siedendem Benzin, weil dieses Gemisch leichter als Azeton allein die letzten Ölereste herauslöst.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ist insofern schneller ausführbar als die titrimetrische, weil die für genaue titrimetrische Bestimmungen erforderliche Abscheidung der Fettsäuren und die Bestimmung des Molekulargewichts fortfällt.

Mit Hilfe des Azetonverfahrens lässt sich ferner leicht feststellen, ob in einem konsistenten Fett Alkaliseife oder Kalk- bzw. Aluminiumseife

enthalten ist. In ersterem Falle löst sich die abgeschiedene Seife beim Erwärmen mit 50prozentigem Alkohol leicht auf, in letzterem bleibt sie ungelöst. Dieses Verhalten kann zur quantitativen Bestimmung von Alkaliseife neben Kalk- oder Tonerdesenfe verwendet werden. Man kocht in diesem Falle zweckmässig die azetonunlöslichen Anteile zunächst mit 50prozentigem Alkohol zum Herauslösen der Alkaliseife, der Rückstand wird dann erst mit Benzolalkohol zur Trennung der Kalkseife usw. vom rein Anorganischen erhitzt.

In Frage gestellt ist die Anwendbarkeit des Azetonverfahrens, wenn pechartige Destillationsrückstände zur Herstellung eines Schmiermittels verwendet sind, weil sich die Pechteile in Azeton nur teilweise lösen, dagegen ebenso wie Seifen in Benzol-Alkohol übergehen. Solche Schmiermittel sind aber sehr minderwertig und kommen selten vor.

Die nach dem Azetonverfahren erhältlichen Werte liegen in einzelnen Fällen etwas höher als die nach dem titrimetrischen Verfahren gewonnenen. Dies ist vielleicht so zu erklären, dass die zur Herstellung konsistenter Fette verwendeten fetten Öle bisweilen merkliche Mengen wasserlöslicher Fettsäuren enthalten, welche sich der titrimetrischen Bestimmung entziehen, bei dem gewichtsanalytischen Verfahren aber infolge der Schwerlöslichkeit der Kalksalze dieser Säuren in Azeton mit zur Wägung gelangen. Zur Stütze der gegebenen Erklärung sollen gelegentlich noch Versuche ausgeführt werden. Die nach den beiden Verfahren bei Vergleichsbestimmungen unter Verwendung heller Fette erhaltenen Werte sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Vergleichende Bestimmung des Seifengehaltes heller konsistenter Fette.

Seifengehalt ermittelt durch:

Lfd.Nr.	a Titration %	b Gewichtsanalyse %	Differenz b—a
1	13,2 } 13,5 } 13,4	14,0	+ 0,6
2	11,7	11,5	— 0,2
3	9,8 } 9,9 } 9,9	11,0 } 11,2 } 11,1	+ 1,2
4	13,4 } 13,8 } 13,6	14,0 } 14,3 } 14,3 } 14,2	+ 0,6
5	8,9	8,3 } 8,6 } 8,5	— 0,4

Lfd.Nr.	a Titration %	b Gewichtsanalyse %	Differenz b—a
6	13,2 } 13,5 } 13,4	14,5 } 14,6 } 14,6	+ 1,2
7	15,0	15,3	— 0,3
8	17,1	16,9 } 17,0 } 17,0	+ 0,1
9	21,1	21,5 } 21,6 } 21,6	+ 0,5
10	17,0	17,2	+ 0,2
11	23,2	23,6	+ 0,4
12	24,1	23,7 } 23,8 } 23,8	— 0,3

Gegen die Zuverlässigkeit des Azetonverfahrens könnte angeführt werden, die in Frage kommenden Seifen seien in Azeton nicht unlöslich, sondern nur sehr schwer löslich, der Seifengehalt müsse also zu niedrig gefunden werden. Eine Prüfung dieser Frage hat folgendes ergeben: Beim Abdampfen der Azetonlösung einiger normal zusammengesetzter konsistenter Fette hinterblieben leichtfließende hellgefärbte Öle, deren Konsistenz in keiner Weise auf Gegenwart nennenswerter Mengen Seife schliessen liess. Der Aschengehalt des Oeles war gleich Null, oder er betrug nur wenige Milligramme, so dass es sich in der Mehrzahl der Fälle erübrigen wird, eine Korrektur für die in Lösung gegangenen Seifen anzubringen. Berücksichtigung der azetonlöslichen

Seifen ist aber dann zu empfehlen, wenn an Stelle von fettsaurem Kalk harzsaurer Kalk zur Herstellung der konsistenten Fette verwendet ist, weil letzterer in Azeton etwas leichter löslich ist. Man berechnet dann die Menge der löslichen Seifen aus dem Aschengehalt unter Zugrundelegung des mittleren Molekulargewichtes 300 der zugehörigen Säuren.

Durch Anwendung des Azetonverfahrens lässt sich die bisher oft recht verwickelte Prüfung der Gesamtzusammensetzung konsistenter Fette erheblich vereinfachen, da von vornherein scharfe Trennung der festen Bestandteile von den flüssigen (öligen) erfolgt. Die öligen in die Azetonlösung übergehenden Anteile können aus Mineralöl, Harzöl, Teeröl, fettem Öl und Glycerin bestehen. Letzteres scheidet sich in der Regel als dunkelbraune dickölige wasserlösliche Schicht unter den öligen Anteilen ab. Die Kennzeichnung der genannten Stoffe nebeneinander erfolgt nach bekannten Verfahren und macht keine Schwierigkeiten.

Die in Azeton unlöslichen, aber in Benzolalkohol löslichen Seifen können nötigenfalls nach Zersetzen mit Salzsäure noch daraufhin geprüft werden, ob eine fettsaure oder harzsäure Verbindung vorlag. Im salzsauren Auszug kann gleichzeitig die Seifenbasis (ob Kalk oder Tonerde usw.) ermittelt werden.

Die Untersuchung der in Azeton und Benzolalkohol unlöslichen Mineralstoffe erfolgt nach den bekannten analytischen Verfahren.

Nach Vornahme der aufgeführten Bestimmungen ergibt sich der Wassergehalt der konsistenten Fette aus der Differenz, kann aber auch direkt nach dem Xylolverfahren ermittelt werden.

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

Von Prof. Dr. W. Herbig, Chemnitz.

Einteilung des Berichts:

A. Physikalisches Verhalten der Fette und Öle.

I. Optisches Verhalten.

II. Farbenreaktionen.

B. Chemisches Verhalten der Fette und Öle.

I. Verseifung und Esterifikation.

II. Jod- und Bromaddition.

III. Azetylzahl, Reichert-Meissl'sche Zahl, Polenske-Zahl. Bestimmung flüchtiger Fettsäuren.

C. Analyse.

I. Glycerinbestimmung und Bestimmung unverseifbarer Bestandteile.

II. Seifenanalyse.

III. Butteranalyse.

D. Spezielle Untersuchungen einiger neuer und älterer pflanzlicher Fette und Öle.

E. Desgleichen tierischer Fette und Wachsarten.

F. Besondere wissenschaftliche resp. analytische Untersuchungen.