

Bezeichnet man mit R ein Radical, ein Alkyl, so liegen sich daher stets, wenigstens in den Anfangsgliedern, die Siedepunkteinflüsse von $\text{CO} \cdot \text{R}$ des Ketons und $\text{CO} \cdot \text{OR}$ des entsprechenden Esters sehr nahe; völlig gleich scheinen sie jedoch nur in den Methylestern und Methylketonen.

Karlsruhe, den 18. Mai 1883.

261. Karl Zulkowsky: Beitrag zur Prüfung der Fette.

[Fortsetzung.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

In dem 8. Hefte dieser Berichte habe ich an einigen Beispielen gezeigt, dass die Hausamann'sche Methode der Titrirung der Fette eine vielseitige Benutzung zulässt.

Berücksichtigt man ausser den von Gröger auf diesem Gebiete angebahnten Verbesserungen auch noch die in neuester Zeit über die Fettuntersuchung von Yssel de Schepper und Geitel¹⁾ gemachten Studien, so lässt sich auf die einfachste Art fast Alles ermitteln, was bei der Werthbestimmung der Fette in Frage kommen kann.

In Nachfolgendem will ich wieder an einigen Beispielen zeigen, zu welcher Anwendung diese Titrimethode fähig ist.

Prüfung eines Gemisches zweier Fettsäuren.

Wenn die technische Stearinsäure aus solchen Fetten dargestellt wurde, dass man nur auf die Anwesenheit von Stearin- und Palmitinsäure schliessen kann, so ergibt sich das Verhältniss Beider aus dem Aequivalent ihrer Mischung. Da hierbei kleine Fehler grössere Gehaltsunterschiede zur Folge haben, so ist es nothwendig, mindestens 5 g des Gemenges in Arbeit zu nehmen, wenn man eine grössere Genauigkeit erzielen will. Zum Zwecke der Prüfung wird das Fettsäuregemisch geschmolzen, filtrirt und 5—10 g in kochendem Alkohol gelöst. Nachdem man Phenolphthaleïn zugesetzt, titrirt man mit alkoholischer Kalilösung bis zum Eintritt der Rothfärbung. Hat man p g eingewogen und k ccm Normalkalilösung gebraucht, so ist das Aequivalent des Fettsäuregemisches $A = \frac{1000p}{k}$, woraus sich die Zusammensetzung durch folgende Rechnung ergibt:

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 245, p. 295.

Es sei:

- a_1 das Aequivalent der Fettsäure I;
- n ccm Normalalkali das Maass für dieselbe;
- a_2 das Aequivalent der Fettsäure II, so ist
- $(k - n)^{\text{ccm}}$ Normalalkali das Maass für dieselbe.

Aus obiger Formel ist

$$p = \frac{A k}{1000},$$

es ist aber auch

$$p = \frac{a_1 n}{1000} + \frac{a_2 (k - n)}{1000}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$a_1 n + a_2 (k - n) = A k;$$

hieraus findet man

$$n = \frac{k (A - a_2)}{a_1 - a_2}.$$

Das Gewicht der Fettsäure I ist somit

$$s_1 = \frac{a_1 k (A - a_2)}{1000 (a_1 - a_2)},$$

und deren procentische Menge beträgt

$$S_1 = \frac{a_1 k (A - a_2)}{10 p (a_1 - a_2)}.$$

Die procentische Menge der Fettsäure II beträgt demnach

$$S_2 = 100 - S_1.$$

Wäre die Fettsäure I Stearinsäure, somit $a_1 = 284$, und Fettsäure II Palmitinsäure, daher $a_2 = 256$, so ist der procentische Gehalt an Stearinsäure

$$S_1 = \frac{284 k (A - 256)}{280 p}.$$

Um über den Grad der Genauigkeit eine Vorstellung zu bekommen, denke man sich den ungünstigsten Fall; es habe A den Maximalwerth 284. Würde man 10 g einwiegen und bei der Titration um 1 ccm Normalkalilösung fehlen, so ist in obiger Formel für k 1 und für p 10 zu setzen. Es resultirt hierbei für S_1 der Werth von rund 2.8 pCt., d. h. der Maximalfehler kann in diesem Falle 2.8 pCt. betragen. Denselben Fehler müsste man begehen, wenn man nur 5 g einwiegen, aber bei der Titration um 0.5 ccm fehlen würde.

Prüfung eines Rohfettes auf seinen Gehalt an reinem Fett.

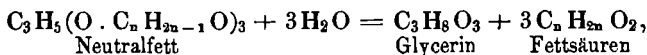
Könnte man bei einem Rohfette den Gehalt an Wasser und den verschiedenen fremden Substanzen (Eiweissstoffe, Chlorophyll, Farbstoff, Schmutz u. s. w.) leicht bestimmen, so würde sich der Gehalt an reinem Fett aus der Differenz ergeben.

Da dies aber nicht möglich ist, so muss eine andere von Yssel de Schepper und Geitel grundsätzlich angedeutete Methode eingeschlagen werden, welche indess wesentlich an Einfachheit und Genauigkeit gewinnt, wenn man hierbei die Gröger'schen Arbeiten über die Bestimmung des Neutralfettes in Fettsäuregemengen berücksichtigt.¹⁾ Demzufolge ermittelt man

1) die Menge Normalalkali, welche für die Verseifung des Fettes nothwendig ist;

2) das Aequivalent des aus dem Fette abgeschiedenen Fettsäuregemenges.

Aus der allgemeinen Spaltungsgleichung der Neutralfette:



folgt:



Ist a das Aequivalent der Fettsäuren, so ist das Molekül des Neutralfettes ($3a + 92 - 54$), und dieses bedarf 3 Aequivalente Aetzkali zur Verseifung.

1000 ccm Normalkali entsprechen demnach $\frac{3a + 38}{3}$ Neutralfett,

oder $\frac{3a + 38}{3000}$ desselben werden durch 1 ccm angezeigt.

Hätte man bei der Prüfung p g eingewogen und k ccm Normalkali verbraucht, so ist der procentische Gehalt an Neutralfett

$$N = \frac{k(3a + 38)}{30p}.$$

Die Summe der fremden Bestandtheile wäre somit

$$V = 100 - N.$$

Was die zur Verseifung erforderliche Alkalimenge anbetrifft, so verfährt man für deren Ermittlung folgendermaassen:

Ungefähr 5–10 g des Fettes löst man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in circa 100 ccm starkem Weingeist von mindestens 96 Volumprocent kochend auf. Hierauf setzt man eine überschüssige, jedoch gemessene Menge alkoholischer und titrirter Kalilösung zu.²⁾ Um keine Tastversuche anstellen zu müssen, ist es gut, die Menge der Kalilösung aus dem muthmaasslichen Aequivalent des Fettes zu berechnen. Für Talge z. B. reicht man mit 4 ccm Normalkali für je 1 g dieser Fette aus.

Hierauf wird die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, um das Fett vollständig zu verseifen, nachher Phenolphthalein zugesetzt und der Kaliüberschuss mit irgend einer Normalsäure zurücktitrirt.

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 244, p. 303; 246, p. 286.

²⁾ Ueber deren Bereitung siehe die oben citirten Abhandlungen von Gröger.

Um das Aequivalent des Fettsäuregemenges zu bestimmen, wird die bei dieser Probe erhaltene Seifenlösung mit der 4—5fachen Menge heissen Wassers verdünnt, nöthigenfalls filtrirt und so lange gekocht, bis der Alkohol vollständig vertrieben ist. Ferner fügt man verdünnte Schwefelsäure zu und erhitzt, um die Fettsäuren abzuscheiden. Letztere werden durch ein nassgemachtes Filter filtrirt und mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Schwefelsäure zeigt. Erstarren die Fettsäuren, so hebt man diese ab; bleiben sie flüssig, so werden sie mit einer Pipette abgesogen.

Nachdem man diese Fettsäuren unter den Recipienten der Luftpumpe oder noch besser im Vacuum-Trockenapparate bei 100° C. getrocknet, bestimmt man deren Aequivalent.

Zu diesem Behufe werden circa 5 g derselben in einem Kölbchen in circa 50 ccm kochendem Weingeist von mindestens 96 Volumprocent gelöst, Phenolphthalein zugesetzt und mit alkoholischer Kalilösung titrirt. Hätte man p g abgewogen und v ccm Normalkali gebraucht, so ist das Aequivalent

$$a = \frac{1000 p}{v}.$$

Nach den Erfahrungen von Yssel de Schepper und Geitel schwanken die Aequivalente von Talgfettsäuren zwischen 280—274 und zwar so, dass sich harte Talge mehr an 280 und weiche mehr an 274 nähern. Für Palmöle ist das Aequivalent annähernd 270, so dass man im Allgemeinen keine zu grossen Fehler begeht, wenn man sowohl für Talge, als für Palmöle und Gemische beider ein für alle Mal das Aequivalent 270 annimmt.

In diesem Falle bekommt man aus obiger Formel

$$N = \frac{28.27 k}{p}.$$

Enthält ein Rohfett fremde hinzugekommene Säuren, z. B. Schwefelsäure (vom Bleichen herrührend), so müssen diese durch oftmaliges Abwässern entfernt werden, bevor man zu dieser Probe schreitet.

Prüfung eines Rohfettes auf die theoretische Ausbeute an Fettsäuren.

In meiner früheren Abhandlung habe ich hierfür einen Weg angegeben, der aber nur dann zu benutzen ist, wenn das Fett rein und trocken ist. Ist dies nicht der Fall, so findet man die Fettsäure-Ausbeute aus jenen Daten, welche bei der Bestimmung des Gehaltes an reinem Neutralfett erhalten wurden.

Ist a das Aequivalent des Fettsäuregemenges und k ccm das Volum der zur Verseifung des Fettes erforderlichen Normalkalilösung, so ist

$\frac{ak}{1000}$ das Gewicht der Fettsäuren. Hätte man p g eingewogen, so ist die procentische Ausbeute

$$S = \frac{ak}{10p}.$$

Brünn, Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule.

262. A. Piutti: Ueber Phtalamidbenzoessäure.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Nachstehende Mittheilung bildet eine Fortsetzung meiner Arbeit über Phtalursäure (Ann. Chem. Pharm. 214, 17) und schliesst sich zunächst an Untersuchungen von Prof. Hugo Schiff über Aldehydverbindungen der Metaamidbenzoessäure und des entsprechenden Amids (Ann. Chem. Pharm. 210, 114 und 218, 185). In diesen letzteren ist nachgewiesen worden, dass die Aldehydderivate des Amidobenzamids bei Einwirkung von Anilin wieder das Amid zurückbilden, indem zugleich der zweiwerthige Aldehydrückstand in das Anilin eintritt. In gleicher Weise (a. a. O. 194) wurde aus Phtalamidobenzamid und Anilin wieder Amid und Phtalanil erhalten.

Im Anschluss hieran habe ich das Verhalten des Anilins zu der bereits von Gabriel (diese Berichte XI, 2262) beschriebenen Phtalamidbenzoessäure eingehender studirt. Es wird hierbei zunächst kein Anilid dieser Säure gebildet und die Reaktion ist ziemlich complexer Natur. In verschiedenen Operationen und unter scheinbar gleichen Verhältnissen verlief die Reaktion in sehr verschiedener Weise und lieferte bald ungefärbte, leicht krystallisirende, hoch schmelzende Körper, bald gefärbte, schlecht krystallisirende, niedrig schmelzende Massen.

In allen Fällen bildeten sich aber grössere Mengen von Phtalanil und immer war in dem Reaktionsprodukt noch Phtalamidbenzoessäure, vorhanden, auch wenn das Anilin in starkem Ueberschusse angewandt wurde.

Phtalamidbenzoessäure zerfällt beim Erhitzen für sich in Kohlensäure und in Phtalanil. Es war nun zunächst zu untersuchen, ob die in Anilin gelöste Säure beim Kochen in gleicher Weise zerfalle oder ob das Anilin bei der Bildung des Phtalanils betheiligt sei. Es konnte dies durch die Einwirkung kochenden Paratoluidins entschieden werden. Dient die Base nur als Lösungsmittel, so musste auch in diesem Falle