

Über die Untersuchung von Acetylverbindungen und eine neue Methode zur Analyse der Fette.

Von **R. Benedikt** und **F. Ulzer**.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1887.)

In den meisten Acetylverbindungen, welche sich von Körpern der Fettreihe ableiten, lässt sich die Acetylbestimmung sehr leicht in der Weise vornehmen, dass man durch Titration die Alkalimenge bestimmt, welche zur vollständigen Verseifung benöthigt wird. Weniger allgemein anwendbar ist diese Methode bei aromatischen Verbindungen, indem sie nämlich voraussetzt, dass sich die Muttersubstanz der Acetylverbindung beim Kochen mit alkoholischem Kali entweder gar nicht oder in so glatter Weise zersetze, dass die dazu nöthige Kalimenge genau berechnet oder durch den Versuch ermittelt werden kann.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich mit Vortheil der von Köttstoffer ¹ zur Bestimmung der Verseifungszahl von Fetten, insbesondere von Butter und Buttersurrogaten gegebenen Vorschrift, welche, von verschiedenen Autoren modificirt, gegenwärtig in folgender Weise ausgeführt wird:

Man bereitet folgende Lösungen:

1. Titirte Salzsäure, am besten circa $\frac{1}{2}$ -normal. Der Titer muss mit grosser Sorgfalt gestellt sein.

2. Titirte Kali- oder Natronlauge, ebenfalls circa $\frac{1}{2}$ -normal.

3. Alkoholische Kalilauge. Man löst ungefähr 30 Grm. aus Alkohol gereinigten Kalihydrates in möglichst wenig Wasser und verdünnt mit fuselfreiem Weingeist auf 1 Liter. Man lässt die Lösung zwei Tage stehen und filtrirt sie in eine Flasche, in deren

¹ Zeitschrift f. analyt. Chemie 18, 199.

Hals man einen Kautschukpfropfen eingepasst hat, durch dessen einfache Bohrung eine bis an den Boden der Flasche reichende 25 CCm.-Pipette hindurchgeht. Dieselbe ist an ihrem oberen Ende mit einem Stückchen Schlauch und Quetschhahn verschlossen. Die Flasche wird an einem gleichmässig warmen Orte aufbewahrt. War der Weingeist rein, so nimmt die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen keine braune, sondern nur eine gelbliche Färbung an.

4. Alkoholische Phenolphthaläinlösung mit circa 1 Grm. des Farbstoffes in 200 CCm. Weingeist. In den Kautschukpfropfen der Flasche ist eine 1 CCm.-Pipette eingesetzt.

Die Menge der zur Analyse zu verwendenden Substanz hängt von ihrem Acetylgehalt ab, sie soll so gewählt werden, dass zu ihrer Verseifung 12—20 CCm. der alkoholischen Kalilauge verbraucht werden. Von Substanzen mit grossem Acetylgehalt kann man zur Erhöhung der Genauigkeit des Resultates die doppelte Menge nehmen, nur müssen dann 50 CCm. der alkoholischen Kalilauge an Stelle der unten vorgeschriebenen 25 CCm. zur Verseifung verwendet werden.

Die Substanz (meist 1—2 Grm.) wird in einem weithalsigen Kölbchen von 100—150 CCm. Inhalt abgewogen. Dann füllt man die in die Vorrathsflasche eingesetzte 25 CCm.-Pipette genau bis zur Marke mit alkoholischer Kalilauge und lässt dieselbe in den Kolben fließen. Ist die Hauptmenge abgelaufen, so lässt man noch einige Zeit abtropfen, wobei man die nachfliessenden Tropfen zählt, um bei allen folgenden Versuchen die Pipette genau bis zu demselben Punkte entleeren zu können. Sodann erhitzt man den mit einem kleinen Trichter bedeckten Kolben 15 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden, fügt 1 CCm. Phenolphthaläinlösung zu und titriert mit Salzsäure bis zur Entfärbung zurück.

In genau derselben Weise stellt man den Titer der alkoholischen Kalilösung. Man erwärmt also wieder 25 CCm. derselben 15 Minuten auf dem Wasserbade und titriert sodann mit Salzsäure. Da ihr Titer etwas veränderlich ist, so wird er vor jeder Versuchsreihe neu gestellt.

Aus der Differenz zwischen der zweiten und ersten Titrierung lässt sich die Kalimenge leicht berechnen, welche zur Verseifung

der Substanz notwendig war, und daraus ergibt sich weiter die Verseifungszahl, d. i. die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Verseifung von 1 Grm. der acetylrten Substanz verbraucht werden.

Ist die zu untersuchende Verbindung eine Säure, so wird ein Theil des Kalihydrates zur Absättigung der Carboxylgruppe, der Rest zur eigentlichen Verseifung, d. i. zur Neutralisation der entstehenden Essigsäure verwendet. In solchen Fällen kann die Verseifungszahl als die Summe der „Säurezahl“ und der „Acetylzahl“ angesehen werden.

Molekulargewichtsbestimmung von Fettalkoholen. ¹

Das Molekulargewicht höherer Fettalkohole, ferner des Cholesterins und ähnlicher Verbindungen lässt sich durch Ermittlung der Verseifungszahl ihrer Essigsäureester ebenso sicher und auf einfachere Weise bestimmen, als nach der schönen Methode von C. Hell. ²

Man stellt durch Kochen mit dem gleichen bis doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid den Essigester her, giesst die heisse Mischung in Wasser ein und kocht wiederholt mit Wasser aus. Das Product kann endlich noch aus Weingeist umkrystallisirt werden. Sodann bestimmt man die Verseifungszahl.

Als Beispiel sei die Molekulargewichtsbestimmung des Cetylalkohols angeführt:

Titer der Salzsäure: 1 CCm. HCl = 0·02577 Grm. KHO.
25 CC. alkoholische Kalilauge = 30·35 CCm. HCl.

2·5715 Grm. Cetyllessigsäureester wurden mit 25 CCm. alkoholischer Kalilauge verseift, zum Zurücktitriren 10·90 CCm. HCl. verbraucht.

Somit ist die $30·35 - 10·90 = 19·45$ CCm. Salzsäure entsprechende Kalihydratmenge zur Verseifung verwendet worden, also $19·45 \times 0·02577 = 0·5012$ Grm. KHO. Die Verseifungszahl ist sonach

$$501·2 : 2·5715 = 194·9.$$

¹ Vergl. auch Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten. pag. 116.

² Liebig's Ann. 223, 269.

Das Moleculargewicht (M) des Essigsäureesters ergibt sich aus der Proportion:

$$M : 56 \cdot 1 = 1000 : 194 \cdot 9,$$

daraus folgt $M = 287 \cdot 7$, während es sich aus der Formel $C_{16}H_{33}O \cdot C_2H_3O$ zu 284 berechnet.

Von dem in dieser Weise ermittelten Moleculargewicht des Essigsäureesters hat man in allen Fällen 42 (entsprechend C_2H_2O) abzuziehen, um das gesuchte Moleculargewicht des Alkohols zu finden.

In gleicher Weise wurde das Moleculargewicht des Cholesterins ermittelt. Die Bestimmung ergab $M = 368 \cdot 4$, während das aus der Formel $C_{26}H_{44}O$ berechnete Moleculargewicht 372 ist.

Untersuchung von Oxysäuren.

Die Säurezahl und daraus das Moleculargewicht organischer Säuren lässt sich bekanntlich sehr rasch durch Titration der weingeistigen Lösung von circa 5 Grm. der Säure mit wässriger $\frac{1}{2}$ -Normallauge unter Anwendung von Phenolphthalëin als Indicator ermitteln. Will man erfahren, wie viele Hydroxylgruppen in der Formel der Säure enthalten sind, so acetylirt man die Säure in gewohnter Weise, reinigt das Product durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, dem man zum Schlusse noch ein Umkrystallisiren aus Weingeist folgen lassen kann, und bestimmt nunmehr die Säurezahl und die Verseifungszahl der acetylirten Säure. Je nachdem die Acetylzahl 1, 2, 3 n-mal so gross als die Säurezahl ist, enthält die Verbindung 1, 2, 3, n Acetylgruppen, respective die nicht acetylirte Säure Hydroxylgruppen.

Will man dieses Verfahren zur Untersuchung von aromatischen Säuren, Farbstoffen etc. anwenden, so muss man zuerst die ursprüngliche, nicht acetylirte Substanz auf ihr Verhalten gegen alkoholische Kalilauge prüfen. Dazu verfährt man genau wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl. Das Verfahren ist anwendbar, wenn dabei die Verseifungszahl 0 gefunden wird, oder wenn sich eine in mehreren Versuchen constante Verseifungszahl ergibt. Wir behalten uns vor, über eine Reihe derartiger Versuche demnächst ausführlich zu berichten.

Als Beispiel für die Untersuchung von Oxyfettsäuren sei die Dioxystearinsäure angeführt.

	Gefunden:	Berechnet:
Säurezahl der Acetyldioxystearinsäure	139·0	140·2
Verseifungszahl " " " 	412·2	420·6
Acetylzahl	273·2	280·4

Somit verhält sich die gefundene Acetylzahl zur Säurezahl nahezu wie 2 : 1.

Untersuchung von Fetten.

Durch Anwendung dieses Verfahrens lässt sich eine Lücke ausfüllen, welche die Analyse der Fette bisher aufwies.

Die natürlichen Fette bestehen, wenn wir von wachsartigen Beimengungen und geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen absehen, aus Glyceriden von flüchtigen, wasserlöslichen und nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren. Die nichtflüchtigen Fettsäuren kann man in gesättigte und ungesättigte unterscheiden oder die Eintheilung in der Weise vornehmen, dass man die Oxyfettsäuren jenen Säuren gegenüber stellt, welche keine Hydroxylgruppen enthalten.

Die Fettanalyse begründet ihre „quantitativen Reactionen“ zur Unterscheidung der Fette auf dem grösseren oder geringeren Gehalt derselben an den genannten Gruppen von Fettsäuren.

Das Reichert'sche Verfahren liefert ein Mass für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

Die Helmer'sche Methode lehrt die Menge der unlöslichen Fettsäuren bestimmen.

Das nach v. Hübl gemessene Jodadditionsvermögen gestattet, Schlüsse auf den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Säuren zu ziehen.

Nur zur Bestimmung des Gehaltes an Oxyfettsäuren hatte man bisher kein Hilfsmittel. Durch Anwendung unserer Methode lässt sich der Hydroxylgehalt und, wenn die Natur der Oxysäure bekannt ist, auch der Gehalt des Fettes an dieser Säure genau ermitteln. Man ist dann im Stande zu entscheiden, ob ein Fett überhaupt Oxysäuren enthalte, Fette von bekanntem Oxyfett-

säuregehalt zu identificiren und in einigen Fällen Verfälschungen qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Wir haben vorläufig die wichtigsten Öle in den Bereich unserer Untersuchung gezogen.

100 Grm. des Öles werden mit 70 Grm. in 50 Ccm. Wasser gelösten Kalihydrates und 150 Ccm. starken Weingeists bis zur vollständigen Verseifung am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale ausgegossen, mit einem Liter Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die Fettsäuren als vollkommen klare Schichte oben aufschwimmen und der Alkohol vertrieben ist. Die Fettschichte wird noch zweimal mit Wasser ausgekocht, dann durch Abhebern oder mittelst des Scheidetrichters vom Wasser getrennt und in ein kleines Becherglas gegossen, aus welchem sie nach dem völligen Absetzen des Wassers im Lufttrockenkasten bei einer ihren Schmelzpunkt um 20—30° übersteigenden Temperatur auf ein trockenes Filter gegossen werden.

50 Grm. der Fettsäuren werden sodann mit 40 Grm. Essigsäureanhydrid zwei Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von einem Liter Inhalt entleert, mit 500—600 Ccm. heissem Wasser übergossen und gekocht¹. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man durch ein nahe dem Boden des Bechers mündendes Capillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom ein. Nach einiger Zeit hebt man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus. Dann ist, wie man sich durch Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylierten Säuren im Luftbade durch ein trockenes Filter und wägt 4—5 Grm. zur Bestimmung der Säurezahl, 2—3 Grm. zur Bestimmung der Verseifungszahl ab. Bei Ricinusöl wird man zweckmässig die

¹ Essigsäureanhydrid wird durch warmes Wasser sehr rasch zerlegt. Versuche, die Entfernung der Essigsäure dadurch zu beschleunigen, dass man nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid statt in Wasser in verdünnten Weingeist eingoss, haben ergeben, dass sich dabei ein Theil der Fettsäure leicht ätherificirt.

doppelte Menge alkoholischer Kalilauge, also 50 Ccm. zur Verseifung verwenden.

In der folgenden Tabelle sind die bei der Untersuchung einiger Öle gefundenen Zahlen zusammengestellt.

Die erste Columne enthält die Säurezahlen der nicht acetylierten Fettsäuren, aus welchen nach der Formel $M = 56100 : S$ die in der zweiten Columne stehenden mittleren Moleculargewichte berechnet sind. Die Säurezahlen des Rüböles und Ricinusöls sind auffallend niedrig. Es steht dies in voller Übereinstimmung mit den von Valenta¹ ermittelten Verseifungszahlen dieser Öle. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem hohen Moleculargewicht der darin enthaltenen Fettsäuren, der Brassicasäure und Ricinusölsäure.

Die dritte, vierte und fünfte Columne enthalten die Säurezahlen, Verseifungs- und Acetylzahlen der acetylierten Fettsäuren. Die Betrachtung der Acetylzahlen lehrt, dass nur das Ricinusöl mit der Zahl 153·4 einen grossen Gehalt an Oxyfettsäuren besitzt, dass aber auch andere Öle, insbesondere Cottonöl, Mohnöl und Sesamöl, nicht ganz zu vernachlässigende Mengen solcher Säuren enthalten.

Das Verfahren lässt sich somit sehr gut zur Untersuchung von Ricinusöl anwenden, indem es ermöglicht, die Abwesenheit von Verfälschungen zu constatiren und die Quantität beigemischter Öle genau zu bestimmen, da schon ein Zusatz von nur fünf Procent eines anderen Öles die Acetylzahl um 7·5 Einheiten erniedrigt.

Die Identifirung von Cottonöl kann durch Bestimmung der Acetylzahl leicht bewirkt werden.

Wir sind damit beschäftigt, das Verhalten der festen Fette und Wachsorten bei dieser Reaction zu studiren und deren Anwendbarkeit zur Untersuchung solcher-Producte der Fettindustrie zu prüfen, welche Oxyfettsäuren enthalten, so des Türkischrothöles und des Destillat-Stearins.

¹ Dingler's Journal 249, 271.

Fettsäuren aus :	Nicht acetyliert		Acetyliert		
	Säure- zahl	Mole- cular- gewicht	Säure- zahl	Versei- fungs- zahl	Acetyl- zahl
Arachisöl	198·8	282·2	193·3	196·7	3·4
Cottonöl	199·8	280·8	195·7	212·3	16·6
Crotonöl	201·0	279·1	195·7	204·2	8·5
Hanföl	199·4	281·3	196·8	204·3	7·5
Leinöl	201·3	278·7	196·6	205·1	8·5
Mandelöl	201·6	278·3	196·5	202·3	5·8
Mohnöl	200·6	279·7	194·1	207·2	13·1
Nussöl	204·8	273·9	198·0	205·6	7·6
Olivenöl	197·1	284·6	197·3	202·0	4·7
Pfirsichkernöl	202·5	277·0	196·0	202·4	6·4
Ricinusöl	177·4	316·2	142·8	296·2	153·4
Rüböl	182·5	307·4	178·5	184·8	6·3
Sesamöl	200·4	279·9	192·0	203·5	11·5