

Natronlauge (v. 38° B^e), welche mit dem doppelten Volum Alkohol gemischt wurde, im Wasserbade verseift. Der Alkohol wird abgedunstet, Wasser zugefügt und die gelöste Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Man erhitzt so lange im Wasserbade, bis sich die Flüssigkeit von der Fettschicht getrennt hat und letztere klar geworden ist. Hierauf fügt man eine gewogene Menge Stearinsäure hinzu (etwa 5 g), und lässt nachdem das Stearin klar geschmolzen ist, erstarren. Infolge der nach oben erweiterten Wandung des Becherglases lässt sich der Fettkuchen sehr leicht abheben. Die Säure wird durch reines Wasser ersetzt und der Fettkuchen wieder umgeschmolzen, welche letztere Behandlung sodann nochmals wiederholt wird. Der abgehobene Fettkuchen wird nun mit Fliesspapier abgetrocknet, — in eine Platinschale gebracht — abermals umgeschmolzen, erstarren gelassen, abgehoben und nach dem oberflächlichen Abtrocknen mit Fliesspapier, bei 110° in der Schale fertig getrocknet. Das Gewicht des Kuchens, abzüglich der zugefügten Stearinsäure ergibt den Gehalt an Gesamtfettsäuren.

5. Die Bestimmung der freien Fettsäuren wird am einfachsten in der Weise durchgeführt, dass man 5 bis 10 g Fett in einem kleinen Kölbchen mit der entsprechenden Menge absoluten Alkohols aufkocht und nach dem Erkalten mit $\frac{1}{5}$ Normalkali bis zur Neutralisation titirt. Als Indicator empfiehlt es sich eine alkoholische Lösung von Phenolphthalein zu verwenden. Aus der Anzahl cc verbrauchter Lauge lässt sich mit Zugrundelegung des Verseifungswerthes der Fettsäuren des betreffenden Knochenfettes¹⁾ der Gehalt an freien Fettsäuren berechnen.

6. Zur Bestimmung des Verseifungswerthes, der Jodzahl und des Schmelzpunktes der Fettsäuren werden etwa 10 g Fett wie früher angeführt verseift, die Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Fettsäuren 3 bis 4 mal mit reinem Wasser umgeschmolzen und endlich getrocknet. Bezüglich der Durchführung dieser Bestimmungen verweise ich auf die betreffenden Arbeiten von mir und von v. Hübl²⁾. Die Bestimmung des Schmelzpunktes wird am besten nach der von Pohl angegebenen Methode³⁾, welche sehr gute Resultate gibt, vorgenommen.

¹⁾ Derselbe ist im Mittel = 205 mg KOH. Für reine Knochenfette des Handels und da, wo es sich nicht um sehr genaue Bestimmungen handelt, kann diese Zahl benutzt werden.

²⁾ Dingl. 249, 273 und 253, 281; Jahresb. 1883, 1152; 1884, 1167.

³⁾ Wiener Akademie-Berichte 6, 587.

Für die Zwecke der Praxis genügt in den meisten Fällen die Durchführung der Bestimmung der Gesamtfettsäuren, des Schmelzpunktes derselben und der freien Fettsäuren.

Abänderung der Benedikt-Zsigmondy'schen Glycerinbestimmung in Fetten und in wässerigen Lösungen.

Von

Dr. Ad. Jolles.

Die von Benedikt und Zsigmondy (Jahresb. 1885, 1103) ausgearbeitete Methode beruht bekanntlich auf der von Fox (das.) festgestellten Thatsache, dass Glycerin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt Oxalsäure liefert. Dieses Verfahren ist bereits von A. H. Allen¹⁾ einer eingehenden Prüfung unterzogen worden und die von mir angestellten experimentellen Versuche haben eine Übereinstimmung mit den von Allen angeführten Thatsachen ergeben. Demzufolge liefert die Benedikt-Zsigmondy'sche Methode gute Resultate, wenn es sich um die Bestimmung des Glycerins in wässerigen Lösungen handelt. Hingegen sind die Resultate weniger zufriedenstellend bei der Prüfung der Verseifungsproducte von Ölen, da, infolge der praktischen Schwierigkeiten, mit denen die Reinigung des Methylalkohols von beigemischtem Äthylalkohol verknüpft ist, auch bei Anwendung des Methylalkohols beträchtliche Mengen Oxalsäure entstehen.

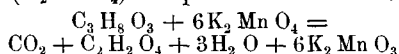
Ausser diesem Umstande ist die Benedikt-Zsigmondy'sche Glycerinbestimmung auch aus dem Grunde einer Änderung fähig, weil die Ausführung des Verfahrens sehr viel Zeit in Anspruch nimmt.

Wie ich bereits (Rep. anal. 1887, 485) nachgewiesen habe, erleidet nämlich das Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unter Auftreten verschiedener Farbentöne eine fortwährende Zersetzung. Das grüne mangan-saure Kali, welches bei Behandlung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auftritt, darf keineswegs als End-, sondern nur als Zwischenproducent angesehen werden, indem dasselbe trotz der Alkalität der Flüssigkeit eine weitere Zersetzung erfährt, bis sich das Mangan in Form eines nicht constanten Niederschlages von $MnO_2 + Mn_2O_3$ ausscheidet, welcher Niederschlag sich nicht leicht zu Boden setzt, sondern an den Wandungen

¹⁾ Analyst 1886. 52; Jahresb. 1886, 997.

des Gefässes haften bleibt. Eine Erkennung der Endreaction ist also ausgeschlossen und demzufolge die Hinzufügung eines mehr oder minder grossen Überschusses von Kaliumpermanganat erforderlich. Es ist nun klar, dass der nach der Oxydation des Glycerins mit KMnO_4 entstehende Niederschlag einen beträchtlichen Umfang erreicht und das Auswaschen dieses noch dazu leicht an den Wänden des Gefässes haften bleibenden Niederschlages von beigemischten Oxalsäuremengen einen erheblichen Zeitaufwand erfordert. — Die Abänderung, die ich mir in Vorschlag zu bringen gestatte, ist auf zwei Thatsachen gegründet:

Erstens wird eine Glycerinlösung bei gewöhnlicher Temperatur auch von einer stark alkalischen Lösung von mangansaurem Kali (K_2MnO_4) entsprechend der Gleichung:



oxydirt. Diese Oxydation vermöge der grünen alkalischen Kaliummanganatlösung geht glatt und schnell vor sich, wobei die Endreaction leicht erkannt werden kann, indem das Kaliummanganat unter Sauerstoffabgabe und Abscheidung eines sich leicht zu Boden setzenden Niederschlages sich einfach entfärbt. Demnach erübrigt sich das Hinzufügen eines Überschusses von K_2MnO_4 , was naturgemäss eine ziemliche Zeitersparniss bedeutet.

Zweitens bürgt die Verseifung mit alkoholischem Kali — bei welchem Process die Entfernung jeder Spur Alkohol ohne Glycerinverlust unmöglich ist — nicht die Gefahr einer Bildung von Oxalsäure, weil Alkohol von einer nur bis zur Endreaction zugefügten alkalischen Kaliummanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter als bis zu Aldehyd oxydirt werden kann, somit also die Bildung von Oxalsäure, welche das Resultat nicht unwesentlich verändert, ausgeschlossen ist. Der Schwerpunkt der Anwendung des K_2MnO_4 in alkalischer Lösung liegt also in der genauen Erkennung des Verlaufs der Reaction.

Handelt es sich nun zunächst darum, den Glyceringehalt einer wässrigen Lösung zu bestimmen, dann lasse ich folgende Abänderung eintreten:

Zu der mit 5 g KOH versetzten Glycerinlösung — deren Glyceringehalt 0,3 g möglichst nicht übersteigen soll — setzt man allmählich bei gewöhnlicher Temperatur eine alkalische Kaliummanganatlösung hinzu, die am besten in der Weise dargestellt wird, dass man 3 bis 4 g Kaliummanganat¹⁾ in

¹⁾ Das Kaliummanganic. pur. wird nach dem von mir S. 128 d. Z. angegebenen Verfahren von der Firma H. Trommsdorff in Erfurt dargestellt.

eine Literflasche bringt, 5 g KOH hinzufügt und zu 1 l auffüllt. Die grüne Kaliummanganatlösung erleidet nach dem Hinzufügen zu der Glycerinlösung unter Entfärbung eine Zersetzung und zwar geht die Entfärbung um so langsamer vor sich, je näher man dem Ende der Oxydation entgegenkommt.

Bei einiger Übung lässt sich die Endreaction genau innehalten und jedenfalls kann die Oxydation des Glycerins als beendet angesehen werden, sobald die Flüssigkeit durch Hinzufügung eines geringen Überschusses der Kaliummanganatlösung einen grünen Schimmer zeigt, der auch nach längerem Stehen nicht verschwindet. Die so ausgeführte Überführung des Glycerins in Oxalsäure ist in verhältnissmässig kurzer Zeit vollführt. Zur Reduction des geringen Überschusses von Kaliummanganat genügt die Hinzufügung einer Spur von Schwefligsäure, wobei das Mangan sich in Form von MnO_2 abscheidet.

Die Bestimmung der Oxalsäure nach Überführung in das Kalksalz wird dann in bekannter Weise ausgeführt.

Zur Bestimmung des Glycerins in Fetten verseift man etwa 3 g Fett mit alkoholischer Kalilauge und verdünnt auf etwa 200 cc. Die Anwendung von Äthylalkohol beeinflusst, wie schon angegeben, die Glycerinbestimmung nicht, weil der Alkohol wohl durch Permanganat bei gewisser Concentration und einem bestimmten Alkaligehalt der Lösung in Oxalsäure übergeführt wird, nicht aber durch eine bei gewöhnlicher Temperatur allmählich bis zur Endreaction zugefügte alkalische Kaliummanganatlösung. Der Alkohol wird dann durch vorsichtiges Abdampfen verjagt, damit der bei der Oxydation durch K_2MnO_4 entstehende Niederschlag nicht unnöthigerweise vergrössert werde — da doch die Oxydation des Alkohols zu Aldehyd unter Bildung von MnO_2 vor sich geht — und derselbe wie aus Folgendem hervorgeht nicht die freien Fettsäuren in Lösung bringe.

Darauf zersetzt man die Seife mit verdünnter Salzsäure, erwärmt bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben, filtrirt, wäscht gut nach, setzt einen Überschuss von Alkali hinzu und geht mit der alkalischen Kaliummanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur in der bereits angegebenen Weise vor.

Bemerkt sei noch, dass die löslichen Fettsäuren, welche ausser dem Glycerin in der zu oxydirenden Flüssigkeit enthalten sind, die Glycerinbestimmung in keiner Weise beeinflussen, sofern der Process, wie angegeben, ausgeführt wird.

Breslau, im October 1887.