

Über die Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen

von

Rudolf Benedikt und Mathias Cantor.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

Zur Bestimmung des Handelswerthes von Rohglycerinen fehlt es bisher an einer leicht und rasch durchführbaren Methode. Die meisten der zur Bestimmung des Glyceringehaltes vorgeschlagenen Verfahren geben unsichere Resultate, so insbesondere auch die in letzter Zeit von verschiedenen Seiten vorgeschlagene Oxydation mit Chromsäure, da dabei auch andere organische Bestandtheile zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden.

Die Permanganat-Methode von Benedikt und Zsigmondy,¹ welche sich zur Bestimmung des Glyceringehaltes von Fetten und verdünnten wässrigen Glycerinlösungen vorzüglich bewährt hat, kann allerdings auch zur Prüfung des Rohglycerins verwendet werden, doch muss die mit Wasser verdünnte Probe zur Entfernung gewisser Verunreinigungen erst mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und neuerdings filtrirt werden, bevor dasselbe mit Permanganat oxydirt werden darf.

R. Diez² führt die Glycerinbestimmung in Wein und anderen Getränken mit Hilfe der Baumann'schen Reaction³ aus. Die glycerinhaltige Flüssigkeit wird mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, die krystallinische aus einem Gemenge

¹ Chemiker Zeitung 9. 975.

² Zeitschrift für physiologische Chemie. 11. 472.

³ Ber. d. deutschen chem. Ges. 19. 3221.

von Glycerindi- und tribenzoat bestehende Ausscheidung getrocknet und gewogen.

Dabei bleibt stets ein Theil des Glycerins in Lösung, deshalb bestimmt Diez die Ausbeute aus reinem Glycerin empirisch und nimmt an, dass dieselbe unter den Versuchsbedingungen, welche er vorschreibt, constant sei.

Wir konnten auch bei genauester Einhaltung seiner Angaben nicht zu genügend übereinstimmenden Zahlen gelangen, auch dann nicht, als wir den Glyceringehalt des gewogenen Estergemenges nach der Köttstorfer'schen Methode bestimmten, indem wir die Verseifungszahl ermittelten und für je 1 Mol. Natronhydrat 1 Mol. Benzoesäure weniger 1 Mol. Wasser von dem Gewichte der Ester in Abzug brachten.

Es liegt uns ferne, deshalb dem Verfahren von Diez seine Anwendbarkeit in der Weinanalyse absprechen zu wollen, da in derselben Abweichungen von 3 bis 8% des Glyceringehaltes von nicht zu grossem Belang sein dürften, für die Gehaltsbestimmung von Handels- und Rohglycerinen sind solche Differenzen aber viel zu gross.

Wir schlagen für diesen Zweck das „Acetin-Verfahren“ vor, welches rasch und mit hinreichender Genauigkeit zum Ziele führt. Demselben liegt folgendes Princip zu Grunde:

Glycerin geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin über. Löst man sodann in Wasser und neutralisirt die freie Essigsäure genau mit Natronlauge, so lässt sich hierauf die Menge des in Lösung befindlichen Triacetins leicht durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitriren des Überschusses bestimmen.

Zur Ausführung des Versuches bereitet man:

1. $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{1}$ -Normalsalzsäure, deren Titer auf das Genaueste gestellt sein muss.

2. Verdünnte, nicht titrirte Natronlauge mit nicht mehr als 20g Natronhydrat im Liter. Des bequemeren Arbeitens halber verbindet man das Gefäss, in welchem sie aufbewahrt wird, mit einer Nachflussbürette.

3. Concentrirte, circa zehnpcentige Natronlauge. In die 1 bis $1\frac{1}{2}$ l fassende Flasche setzt man mittelst Kautschukpfropfens

eine 25 cm^3 Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt 1 bis $1\frac{1}{2}\text{ g}$ der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 cm^3 Inhalt ab, fügt 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und circa 3 g entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler. Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 cm^3 Wasser und erwärmt zum beginnenden Sieden. Dies muss ebenfalls am Rückflusskühler geschehen, da das Triacetin, wie wir durch den Versuch festgestellt haben, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht und unzersetzt flüchtig ist.

Hat sich das am Boden befindliche Öl gelöst, so filtrirt man in einen weithalsigen Kolben von 400 bis 600 cm^3 Inhalt ab, wodurch die Flüssigkeit von einem meist weissen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher bei Rohglycerinen ziemlich reichlich sein kann, und den grössten Theil der organischen Verunreinigungen enthält. Man wäscht das Filter gut nach, lässt das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphthaleïn hinzu und neutralisirt genau mit der verdünnten Natronlauge. Der Übergang ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu erkennen, die Neutralität ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb verwandelt. Eine eigentliche Rothfärbung tritt erst bei einem zu vermeidenden Überschuss der Lauge ein.

Die Neutralisation muss in der Kälte und mit verdünnter Lauge (nicht stärker als halbnormal) erfolgen, da das Triacetin sonst schon zum Theil verseift wird.

Man füllt nun die in die zehnpcentige Lauge eingesetzte Pipette und lässt sie in die Flüssigkeit ablaufen. Die Pipette muss bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert werden, was am leichtesten erreicht wird, wenn man nach dem Ausfliessen des Flüssigkeitsstrahles immer dieselbe Anzahl von Tropfen (z. B. drei) nachlaufen lässt.

Man kocht eine Viertelstunde und titirt den Überschuss der Lauge mit Salzsäure zurück.

Hierauf ermittelt man den Natrongehalt von 25 cm^3 Lauge, welche man in der angegebenen Weise abmisst, durch Titration mit Salzsäure.

Beispiel: 1.324 g Glycerin.

25 cm ³ Lauge neutralisiren	60.5 cm ³ 1/1-Norm. Salzs.
Zum Zurücktitriren verbraucht	21.5 " " "
<hr style="width: 50%; margin: auto;"/>	
Zur Zerlegung des Triacetins verbraucht	39.0 cm ³ 1/1-Norm. Salzs.

1 cm³ Normalsalzsäure entspricht 0.092 : 3 = 0.03067 g Glycerin.

Somit enthielt die Probe:

$$0.03067 \times 39 = 1.1960 \text{ g Glycerin oder } 90.3\%$$

Wir haben das Verfahren zunächst mit destillirtem Glycerin geprüft und fanden z. B.:

	Mit Abbe's	Acetin-Methode	
	Refractometer	I.	II.
°/o Glycerin	89	88.9	89.2
°/o "	93—94	93.5	94.1

Herr Eduard Valenta übersandte uns zwei Rohglycerine zur Untersuchung. Wir fanden:

	I.	II.
Rohglycerin A. . .	76.6°/o	77.2°/o Glycerin
" B. . .	77.0	77.5 "

Auf unsere Anfrage theilte uns Herr Valenta mit, dass diese Zahlen mit den im Fabriksbetriebe erhaltenen Ausbeuten gut übereinstimmen.

Wir glauben somit hoffen zu dürfen, dass das Acetinverfahren die in den Fabriken meist noch geübte umständliche und zeitraubende Probedestillation wird ersetzen können.

Erwähnt sei noch, dass wir in einem Glycerinpech noch 45°/o Glycerin fanden.

Untersuchung von Fetten auf einen Gehalt an Diglyceriden. Aus der Leichtigkeit, mit welcher sich Glycerin in Triacetin verwandeln lässt, kann geschlossen werden, dass auch die Mono- und Diglyceride der höheren Fettsäuren beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Triglyceride übergeführt werden können. Damit ist ein neues Hilfsmittel zur Untersuchung der Fette gegeben, indem sich nunmehr ein Gehalt an Mono- oder Diglyceriden direct bestimmen lässt.

Sei M das Moleculargewicht des Diglycerides, a die Verseifungszahl des Fettes vor und b nach der Acetylierung, so ist, da 56·1 das Moleculargewicht des Kalihydrats, 42 das Äquivalent des Restes C_2H_2O ist, der Procentgehalt des Fettes an dem Diglycerid:

$$D = \frac{100M(b-a)}{5600 - 42b}$$

Man habe z. B. Rübölstearin auf seinen Gehalt an Dierucin $C_3H_5(OC_{22}H_{41})_2OH$ zu prüfen, welches Will und Reimer¹ darin aufgefunden haben.

Man bestimmt die Verseifungszahl, acetyliert 20 bis 50g Fett nach der Vorschrift von Benedikt und Ulzer² und ermittelt neuerdings die Verseifungszahl. Dieselbe ist für reines Dierucin = 153·3, für acetyliertes Dierucin = 217·4. Das Moleculargewicht des Dierucins ist = 732.

Man habe gefunden $a = 46·0$, $b = 67·8$, somit ist:

$$D = \frac{100 \times 732 \times 21·8}{5600 - 42 \times 67·8} = 30\% \text{ Dierucin.}$$

Wenn der Gehalt an Diglyceriden sehr gering ist, dürfte es sich empfehlen, die gebundene Essigsäure nicht durch Verseifung, sondern nach der Reichert'schen Methode, vielleicht in der von Goldmann³ vorgeschlagenen Modification anzuwenden.

Die Rechnung gestaltet sich etwas complicirter, wenn das Fett Glyceride von Oxyfettsäuren enthält, da dieselben ebenfalls eine Acetytzahl ergeben. Man stellt sodann aus etwa 50g der Probe die freien Fettsäuren dar und bestimmt deren Acetylzahl.

Reimer und Will⁴ geben nun speciell für Rüböl an, dass die darin enthaltene flüssige Säure nicht Ölsäure, sondern eine der Ricinusölsäure isomere Oxyölsäure (Rapinsäure) sei. Dies steht jedoch mit der niedrigen Acetylzahl der Rübölsäuren in Widerspruch, welche von Benedikt und Ulzer zu 6·3 gefunden wurde, entsprechend einem Gehalt von nur 3·8⁰/₁₀ an Oxyölsäuren.

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 19. 3320.

² Monatshefte f. Chemie 8. 41.

³ Chemiker Zeitg. 11.

⁴ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 2385.

Demnach kann die „Rapinsäure“ das dritte Sauerstoffatom nicht in Form einer Hydroxylgruppe enthalten.

Dass die Untersuchung der Rübölsäuren durch die verdienstvollen Arbeiten von Reimer und Will noch nicht abgeschlossen ist, geht auch daraus hervor, dass Rüböl aus der Hübl'schen Lösung 100 Procente Jod aufnimmt und die von Reimer und Will im Rüböl gefundenen Säuren weit niedrigere Jodzahlen haben, nämlich:

	Jodzahl
Erucasäure . .	75·2
Behensäure . .	0·0
Rapinsäure . .	85·2

Es muss somit mindestens noch Eine Säure aus der Linol- oder Linolensäurereihe, und zwar in grossen Quantitäten vorhanden sein.

Das Dierucin ist das einzige Diglycerid, welches bisher aus natürlichen Fetten isolirt wurde, und es muss noch dahingestellt bleiben, ob dasselbe auch schon in frischgepresstem Rüböl enthalten ist.

Allen hat neuerdings die Vermuthung ausgesprochen, dass das Japanwachs Dipalmitin enthalte. Die directe Prüfung in der angegebenen Weise gab ein negatives Resultat. Die Verseifungszahlen des acetylirten und des ursprünglichen Waxes wurden genau gleich, nämlich zu 222 gefunden.

Bell erhielt bei der Verseifung des Kuhbutterfettes mit unzureichender alkoholischer Kalilauge ein bei 4·4° C schmelzendes Öl, welches er für ein Diglycerid hielt. Wir haben den Versuch wiederholt und in der That ein dünnflüssiges, stark nach Buttersäureäther riechendes Öl erhalten, welches jedoch bei der Verseifung keine nachweisbare Glycerinmenge lieferte und zum grössten Theile aus Fettsäureäthylestern bestand.
