

dann mit Ätzkali neutralisirt und durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt. Es hinterblieb schliesslich ein Syrup, in welchem sich Krystalle von schwefelsaurem Kali befanden. Derselbe wurde mit absolutem Alkohol ausgelaugt, und die erhaltene Lösung von dem ungelöst gebliebenen schwefelsaurem Kali abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein dickflüssiger, süss schmeckender, braun gefärbter Syrup, der in Äther unlöslich, aber in Wasser leicht löslich war, aus der Luft Feuchtigkeit anzog und dünnflüssig wurde. Mit Borax und Phenol gab er die Glycerinreaction, musste also mit Glycerin identisch angenommen werden. Die braune Farbe des Syrups war wohl die Folge einer Verunreinigung. Auch mit Benzoylchlorid und Natronlauge wurde die Baumann'sche Glycerinreaction erhalten.

Aus 20 g Linoxyn erhielten wir fast 1 g Glycerin.

Die beim Verseifen des Linoxyns erhaltenen Säuren A wurden mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung abfiltrirt und der Äther abdestillirt. Die hinterbleibenden Säuren waren ein zäher Syrup, der in Alkohol und Äther leicht löslich war. Sie entziehen der Hübl'schen Lösung noch Jod, denn ihre Jodzahl wurde nicht gleich Null, sondern zu 28,8 und 29,4 gefunden.

Die von uns erhaltene ätherunlösliche Verbindung ist also ein Glycerid und nicht ein Säureanhydrid; ja, die Oxydation der Leinölsäure ist in ihm noch gar nicht beendet.

Mulder hat also nicht Recht, wenn er behauptet, dass zuerst alles Glycerin des Leinöls oxydirt wird, und dass beim Glycerin des Glycerides der Leinölsäure die Oxydation beginnt.

Wie die zu 8,9 und 12,1 gefundenen Säurezahlen alter Leinöle beweisen, fängt wohl beim Glycerin die Oxydation an, aber wahrscheinlich nur bei jenem des Oleins, Palmitins und Myristins. Darnach wird das Linolein oxydirt und in das Glycerid von Oxyleinölsäuren übergeführt, und es entsteht eine ätherunlösliche Verbindung, welche wir zum Unterschiede von Mulder's Linoxyn Oxylinolein nennen wollen.

Was nun weiter mit demselben geschieht, ob es nach längerer Einwirkung der Luft in das Anhydrid der Oxyleinölsäuren, in das Linoxyn Mulder's übergeht, können wir vorläufig nicht entscheiden. Ebenso wenig können wir jetzt die Frage beantworten, welchen Veränderungen die frei gewordenen Säuren, die Ölsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure unterworfen sind. Versuche, welche uns wohl darüber Aufklärung verschaffen werden, sind in der Ausführung begriffen.

Zum Schlusse dieser Abhandlung wollen wir nur noch bemerken, dass einige Ver-

suche Mulder's selbst für die Annahme sprechen, dass im ersten Stadium der Oxydation nur das Glycerin des Oleins, Palmitins und Myristins oxydirt wird. Mulder⁴⁾ hat mit Leinöl getränkte Bimsteinstücke in eine Flasche gegeben, durch welche er kohlenstofffreie Luft durchleitete, welche, nachdem sie die Flasche passiert hatte, durch Barytwasser geleitet wurde. Nach beendigtem Versuche konnte er nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure in dem Barytwasser nachweisen. Wenn man nun mit Mulder annimmt, dass diese Säuren Oxydationsproducte des Glycerins seien, so kann man aus ihrer sehr geringen Menge wohl schliessen, dass eben nur geringe Mengen, aber nicht das gesammte im Leinöl vorhandene Glycerin, wahrscheinlich nur das Glycerin des Oleins, Palmitins und Myristins oxydirt wurde.

Laboratorium der allgem. analyt. Chemie an der K. K. technischen Hochschule zu Wien, im Juli 1888.

Quantitative Bestimmung von Paraffin, Ceresin, Mineralölen in den Fetten und in den Wachsen.

Von

F. M. Horn,

Assistent an der k. k. techn. Hochschule in Wien.

Die bereits bekannten Verfahren, wie die von Geissler (Z. anal. S. 19) geben viel zu ungenaue Resultate. Der Vorschlag von Allen und Thomson, nach welchem die getrocknete Seife mit Petroleumäther (bei 80° vollständig flüchtig) behandelt wird, gibt, wie auch Benedikt in seinem Buche „Analyse der Fette und Wachsarten“ S. 107 anführt, bei der Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile der unvermischten thierischen und pflanzlichen Öle brauchbare Resultate, ist jedoch nicht zuverlässig, wenn Fette mit Mineralölen gemischt sind, weil auch ein Theil der Seifen im Petroleumäther löslich ist.

Anstatt des Petroleumäthers wurde versucht die getrocknete Seife im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit siedendem Chloroform zu behandeln und dadurch das Paraffin bez. Mineralöl (Vaselinöl) auszulaugen; die Resultate stimmten sehr gut mit den gemachten Mischungen überein; der Unterschied betrug nie mehr als $\pm 0,1$ bis $\pm 0,2$ Proc.

Um sehr rasch und sicher alles, was

⁴⁾ Chemie der austrocknenden Öle.

verseifbar ist, zu verseifen, kann mit Vortheil nachfolgender Weg eingeschlagen werden.

In eine Porzellanschale von 6 bis 10 cm Durchmesser bringe man mittels Zurückwägung 5 bis 6 g der zu untersuchenden Probe, hierzu ein 2 bis 3 g schweres Stück Ätznatron oder Ätzkali, so dass noch ein Überschuss von ätzendem Alkali zurückbleibt, der sich zum Theile durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Alkali umsetzt.

Hierauf füge man gegen 80 cc absoluten Alkohol hinzu und rühre die ganze Masse mit einem Glasstabe unter Erwärmung auf dem Wasserbade. Durch die innige Berührung mit dem ätzenden Alkali geht die Verseifung des Fettes sehr rasch und vollständig vor sich und man braucht nicht lange zu warten, bis die Seife trocken geworden ist; ein Zusatz von Sand oder kohlensaurem Natron, um die Seife rasch trocken und pulverig zu machen, ist nicht nöthig, wenn man, sobald die Masse eine breiige Beschaffenheit angenommen hat, dieselbe mit dem Glasstabe vertheilt und die untern Theile nach oben befördert, wodurch auch das Austrocknen beschleunigt wird.

Die getrocknete Seife ist in eine Hülse von Filtrirpapier zu bringen, die an der Schale anhaftenden Theile kann man fast vollständig mit einem Spatel entfernen, den letzten Rest beseitigt man leicht dadurch, dass die Schale mit erwärmtem Chloroform begossen wird; dasselbe giesst man dann in die mit der Seife beschickte Hülse, welche in dem Extractionsraum des Soxhlet'schen Apparates steckt, ohne nach oben geschlossen zu sein. Hierauf schliesst man die Papierhülse, drückt sie auf den Boden des Extractionsraumes hinab, setzt den Apparat vollständig zusammen und zieht mit Chloroform aus.

Die Lösung des Paraffins oder Mineralöles in Chloroform wird in eine gewogene Glasschale gegossen (sollte die Lösung durch etwa mechanisch mitgerissene Theilchen trübe sein, so ist sie vorher zu filtriren), auf das Wasserbad gestellt, das Chloroform verdampft und der Rückstand im Luftbade durch zwei Stunden bei 105 bis 110° getrocknet, weil der Rückstand sehr hartnäckig das Chloroform zurückhält; nach dem Abkühlen im Exsiccator wird gewogen.

Mit diesem Verfahren lässt sich die Menge des Paraffins in den sogenannten „Compositionskerzen“, die hie und da, wie z. B. in der Fabrik zu Ozokerit in Siebenbürgen, aus 70 Th. Paraffin und 30 Th. Stearin des Handels hergestellt werden, sehr genau bestimmen.

Bei Bestimmung des Paraffins in den Wachsen ist zu bedenken, dass im Bienenwachs über 50 Proc. unverseifbare Bestandtheile (Myricylalkohol) enthalten sind, welche in Chloroform löslich sind, daher eine Trennung dieser Bestandtheile vom Paraffin erforderlich ist. — Es werden 5 bis 6 g des verfälschten Waxes wie oben angegeben verseift und in besprochener Art weiter behandelt. Das erhaltene Gemenge von Myricylalkohol und Paraffin wird mit Essigsäureanhydrid gekocht, wobei alles schmilzt, der Myricylalkohol als Ester in Lösung geht, während sich das Paraffin in Tropfenform an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Diese Lösung wird durch ein Filter (von dichtem Papier), welches sich in einem Heisswasser-Trichter befindet, gegossen, das zurückbleibende Paraffin wird wiederholt mit siedendem Essigsäureanhydrid, und hierauf mit siedendem Wasser gewaschen.

Ein Verlust an Paraffin ist nicht zu befürchten, so lange das Filter feucht und bis $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllt ist; wenn aber das Filter durch die Wärme trocken geworden ist, dann kann das Paraffin durch die Poren des Papiers durchdringen und dadurch können Verluste bedingt werden. Ein Heisswasser-Trichter ist beim Waschen von Vortheil, weil das Paraffin dadurch nicht erstarren, somit alle Essigsäure leicht entfernt werden kann.

Das gewaschene Paraffin wird nun sammt dem Filter in ein kleines Becherglas gebracht, bei 100° zur Entfernung des anhängenden Wassers getrocknet, hierauf in Petroleumäther oder Chloroform gelöst, die Lösung in einer gewogenen Schale verdunstet und der Rückstand nach dem Erkalten gewogen.

Man kann statt des Essigsäureanhydrids auch Eisessig anwenden, doch ist zu bemerken, dass derselbe deshalb weniger geeignet erscheint, als er beim Abkühlen den Essigsäureester des Myricylalkohols abscheidet, deshalb unbedingt mit dem Heisswasser-Trichter gearbeitet werden muss; das Filtrat bildet nach kurzer Zeit, sobald nämlich die Abkühlung erfolgt ist, einen dicken Brei.

Wenn auch Harz dem Wachs beige-mischt ist, was fast immer der Fall ist, sobald Paraffin als Verfälschungsmittel verwendet wird, gelingt die quantitative Bestimmung des Paraffins sehr vollständig.

Zum Schlusse seien noch einige Belege über die durchgeführten Untersuchungen angeführt.

Gemisch bestehend aus:	Wirkl. enthaltend: Proc.	Ge- funden: Proc.
Talg und Paraffin	Paraffin 22,71	22,6
Stearinsäure u. Paraffin	- 9,58	9,75
Ricinusöl u. Vaselineöl	Vaselineöl 20,60	20,4
Rüböl u. Mineralöl	Mineralöl 16,45	16,6
Cottonöl u. Mineralöl	- 14,23	14,4
Gelbes Bienenwachs u. Paraffin	Paraffin 17,42	17,55
Weisses - - - Paraffin	Paraffin 19,20	19,1
Wachs, Harz u. Paraffin	Paraffin 14,00	14,2
Compositionskerze	—	71,7

Wien, am 20. Juli 1888.

Laboratorium
Prof. Dr. J. J. Pohl.

Über die Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen.

Von

Rudolf Benedikt und Mathias Cantor.

Zur Bestimmung des Handelswerthes von Rohglycerinen fehlt es bisher an einem leicht und rasch durchführbaren Verfahren. 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 (Jahresb. 1885 S. 1103), 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. Diez (Z. f. physiol. Chem. 11 S. 472) führt die Glycerinbestimmung in Wein und anderen Getränken mit Hilfe der Baumann'schen Reaction (Ber. deutsch. G. 19 S. 3221) aus. Die glycerinhaltige Flüssigkeit wird mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, die krystallinische aus einem Gemenge 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 Ver-

suchsbedingungen, 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 Köttsdorfer'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 Proc. 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 „Acetatin-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 20 g Natronhydrat im Liter. Des bequemeren Arbeitens halber verbindet man das Gefäss, in welchem sie aufbewahrt wird, mit einer Nachflussbürette.

3. Concentrirte, etwa zehnprocentige Natronlauge. In die 1 bis 1,5 l fassende Flasche setzt man mittels Kautschukpfropfens eine 25 cc-Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt 1 bis 1,5 g der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 cc Inhalt ab, fügt 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und etwa 3 g entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler. Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 cc 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 cc Inhalt ab, wo-