

schrift zur Ausführung der Alkalitätsbestimmung behoben.

Wiechmann machte auf die bereits bekannte Tatsache aufmerksam, daß die Polarisation der Zuckerlösungen durch den Niederschlag, welcher durch Bleiessig erzeugt wird, beeinflusst wird, besonders bei der Untersuchung der unreinen Produkte. Von anderen wird ein solcher Einfluß wieder bestritten.

Chemische Untersuchungen. Die Natur der Nichtzuckerbestandteile der Melasse ist in letzter Zeit auch Gegenstand sehr eingehender Untersuchungen gewesen. Herzfeld (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 51, 720) benutzte für seine Versuche die Melasse-schlempe der Strontianenzuckerungsanstalten, in welcher die sämtlichen Nichtzuckerbestandteile der Melasse in konzentrierter Form und fast zuckerfrei enthalten sind; er fand in ihr auf Trockensubstanz berechnet 20,6% äther-lösliche Bestandteile, welche nach dem Ansäuern zu erhalten waren. Von diesen waren wieder 4,92% Ameisensäure, 20,88% Essigsäure, 20,9% Milchsäure, außerdem wurden nachgewiesen: Propion-, Valerian-, Butter- und Bernsteinsäure. Andrlik (Böhm. Z. Zuckerind. 27, 665) stellte aus den Laugen der Melasse-entzuckerung größere Mengen (7% und mehr) Glutaminsäure dar. Ehrlich (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 53, 809) fand in der Melasse-schlempe neben Leucin ein neues Eiweiß-spaltungsprodukt, das Isoleucin. Dieser an und für sich interessante Körper hat noch die für die Zuckeruntersuchung bedeutsame Eigenschaft, daß er in Bleiessig enthaltender Lösung das polarisierte Licht links, in salzsaurer Lösung stark rechts dreht; damit ist eine Erklärung dafür gegeben, daß fast alle Melassen nach Clerget untersucht einen geringeren Zuckergehalt als bei direkter Polarisation ergeben.

Andrlik stellte vielfache Untersuchungen zur Aufklärung des praktischen Betriebes an, und zwar teilweise mit den im Betriebe selbst gewonnenen Säften und Produkten; so suchte er besonders, die Ursachen für den Rückgang der Alkalität beim Eindampfen aufzuklären, und unterzog sich der mühevollen Arbeit, das Verhalten der Rübenbestandteile, besonders der Salze und stickstoffhaltiger Bestandteile, bei der Diffusion, Scheidung und Saturation festzustellen; bezüglich der Ergebnisse muß auf die Originalarbeiten (Böhm. Z. Zuckerind. 27, 437 u. 668, Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 13, 906 u. 928) verwiesen werden. Die Einwirkung des Kalkes auf die Stickstoffsubstanzen der Säfte studierte auch Sellier; er kommt zu demselben Schluß wie Andrlik, daß nur die Amide unter Überführung in Amidosäuren Ammoniak abspalten.

Stolle (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 53, 1138) untersuchte die Überhitzungsprodukte des Zuckers beim Verkochen; Invertzucker entsteht dabei wenig oder garnicht, vielmehr hauptsächlich dextrinartige Körper. Karamelan entsteht erst bei höheren Temperaturen.

Glycerinbestimmung in Fetten.

Von R. FANTO.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien.)
(Eingeg. d. 26./I. 1904.)

In Fortsetzung der Arbeiten¹⁾, das Jodidverfahren den praktischen Bedürfnissen anzupassen²⁾, wurde seine Verwendbarkeit zur Glycerinbestimmung in Fetten versucht. Es soll darüber im nachstehenden kurz berichtet werden.

Wenn sich auch der Glyceringehalt von Neutralfetten mit annähernder Genauigkeit aus der Ätherzahl berechnen läßt³⁾, so daß ein Bedürfnis bei solchen Fetten für eine neue exakte Glycerinbestimmung nicht vorliegt, macht sich ein solches sofort fühlbar, wenn oxydierte Fette zur Untersuchung kommen. Es ist bekannt, daß bei derartigen Fetten die Berechnung des Glyceringehaltes aus der Ätherzahl zu falschen Werten führt. Unter anderen weist Geitel⁴⁾ z. B. bei der Besprechung der Ranzidität auf eine von Spaeth⁵⁾ mitgeteilte Tabelle hin, in der die Ätherzahlen ranziger Schweinefette fast durchweg höher sind, als die des Neutralfettes, so daß die ranzigen Fette also mehr Glycerin enthalten würden als das frische Fett. Noch weniger läßt sich natürlich das Glycerin in mit Fetten verfälschtem Wachs aus der Ätherzahl berechnen. Als sehr verwendbar hat sich das Verfahren auch bei der Untersuchung partiell verseifter Fette gezeigt, die ich behufs Aufklärung des Verseifungsvorganges unter-

¹⁾ Diese Z. 16, 413; Z. anal. Chem. 42, 549. —

²⁾ Lewkowitsch teilt mit (The Analyst 28, 104), daß er bei der Bestimmung des Glycerins in Rohglycerin mit dem Jodidverfahren bisher sehr unbefriedigende Resultate erhalten habe. Daß das Jodidverfahren nicht ohne weiteres zur Bestimmung des Glyceringehaltes aller möglichen Glycerin enthaltenden Substanzen herangezogen werden kann, ist selbstverständlich; daher auch die l. c. angeführten Modifikationen. Inwieweit z. B. ein Gehalt der Rohglycerine an organischen Begleitsubstanzen das Verfahren beeinflusst, und eventuell die Beseitigung dieses schädlichen Einflusses, bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

³⁾ Bei dieser Berechnung wird Lecithin nicht besonders berücksichtigt; außerdem ist die Titration mit $\frac{1}{2}$ -n. Titerflüssigkeiten nicht besonders genau.

⁴⁾ J. prakt. Chem. 55, 551.

⁵⁾ Z. anal. Chem. 35, 471.

nommen habe, Versuche über deren Ergebnisse ich in kurzer Zeit berichten werde.

Die Verseifung der Fette und die gleichzeitige Überführung des gebildeten Glycerins in 2-Jodpropan in einer Operation hat sich als undurchführbar erwiesen; wird das Fett direkt ins Siedekölbehen gewogen und mit Jodwasserstoffsäure behandelt, so resultieren immer zu niedrige Werte. So ergab ein frisch ausgeschmolzenes Schweinefett bei den verschiedenen Bestimmungen einen Glycerin-gehalt von 8,2, 9,04, 8,00, 8,3 und 8,6. Die letzte Bestimmung wurde unter Zusatz von Essigsäureanhydrid ausgeführt⁶⁾, das also in diesem Falle ohne Einfluß bleibt. Ich habe für diesen Umstand bis jetzt keine andere Erklärung gefunden als die von Zeisel und mir bereits angegebene, daß Teile unverseiften Fettes von der in der wässerigen Jodwasserstoffsäure unlöslichen Fettsäure eingeschlossen werden, und so die Jodwasserstoffsäure an der erschöpfenden Einwirkung verhindert wird. Um zu richtigen Zahlen zu gelangen, ist es nötig, die Fette erst zu verseifen, nach Zersetzung der Seife das Glycerin auszuwaschen und in einem aliquoten Teil dieser wässerigen Lösung die Bestimmung vorzunehmen.

Die Vorbereitung der Fette zur Glycerinbestimmung geschieht folgendermaßen: ca. 10 g Fett werden mit alkoholischer Kalilauge (80—100 ccm $\frac{1}{2}$ -n.) in gewöhnlicher Weise auf dem Wasserbade verseift, mit ca. 100 ccm Wasser versetzt, die Fettsäuren durch konz. Essigsäure abgeschieden und nun der Alkohol zum größten Teile auf dem Drahtnetz weggekocht. Die zurückbleibende wässrige entweder keinen oder nur sehr wenig Alkohol enthaltende Flüssigkeitsschicht soll nicht unter 50 ccm betragen. Man stellt den Kochkolben vorteilhaft in einen Kühltopf, um das Erstarren der Fettsäuren zu beschleunigen. Sind viel flüssige Fettsäuren vorhanden, so ist es angezeigt, noch während des Kochens etwas Hartparaffin zuzusetzen. Die wässrige Flüssigkeit wird nun von den erstarrten Fettsäuren durch ein angefeuchtetes Filter in einen Kolben, an dem man sich zwischen 60 und 70 ccm eine Marke anbringt, abgegossen und die Fettsäuren wiederholt mit wenig Wasser zum

beginnenden Sieden erhitzt, wieder erstarren gelassen und abgegossen. Ein fünfmaliges derartiges Auswaschen mit je 15—20 ccm Wasser hat in allen Fällen genügt, um das ganze Glycerin auszuwaschen. Die gesammelten wässerigen Flüssigkeiten (ca. 250 ccm) werden nun auf 60—70 ccm eingekocht, wobei die letzten noch vorhandenen Reste Alkohols entfernt werden, nach dem Erkalten in einen Meßkolben gebracht und mit den zum Aus-spülen des Kochkolbens verwendeten Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung werden dann im Apparate dem Verfahren unterworfen. Steht zur Untersuchung nur wenig Fett zur Verfügung, so kann Säurezahl, Verseifungszahl und Glycerin in derselben Menge Fett bestimmt werden. Man bestimmt die Säurezahl wie gewöhnlich in ätherisch alkoholischer Lösung, setzt eine ausreichende gemessene Menge alkoholischer Kalilauge zu und führt, nachdem der Äther zum größten Teil auf dem Wasserbade abgedunstet ist, die Verseifung wie gewöhnlich durch. Die überschüssige Kalimenge wird nun mit Essigsäure zurücktitriert und erst dann die Seife mit weiteren Mengen Essigsäure zersetzt. Natürlich können die gewaschenen und getrockneten Fettsäuren auch noch gewogen werden.

Die in nachfolgender Tabelle angeführten festen Fette wurden von mir auf dem Wasserbade ausgeschmolzen und filtriert. Das Schweine- und Butterfett gelangte nach einjähriger Aufbewahrung unter Licht- und Luftabschluß, der Talg in frischem Zustande zur Verwendung. Die beiden Öle sind käufliche Produkte. Bei den drei festen Fetten bezeichnen a) und b) Doppelbestimmungen nach mit verschiedenen Mengen Fett, vorgenommener Verseifung.

In der von Zeisel und mir veröffentlichten Abhandlung: „Bestimmung des Rohglycerins im Weine mittels der Jodidmethode“ (l. c.), haben wir uns die Anwendung des Jodidverfahrens auf das Studium des Verseifungsvorganges bei Fetten und des Ranzigwerdens der Fette vorbehalten. Auf den Wunsch des Herrn P. Pastrovich haben wir den Vorbehalt bezüglich ranzigen Fettes zu seinen Gunsten aufgehoben.

⁶⁾ Herzig, Monatshefte für Chemie 9, 544.

| | Säurezahl | Ver-seifungs-zahl | Ätherzahl | Glycerin aus der Ätherzahl berechnet % | Glycerin nach dem Jodid-verfahren nach erfolgter Verseifung % | Glycerin im Fett direkt % |
|---------------------------|-----------|-------------------|-----------|--|---|---------------------------|
| 1. Schweinefett | 0,5 | 196,3 | 195,8 | 10,70 | a) 10,57 b) 10,57 | 9,62 |
| 2. Butterfett. | 1,3 | 222,6 | 221,3 | 12,10 | a) 12,26 b) 12,25 | 11,04 |
| 3. Rindstalg | 1,1 | 196,2 | 195,1 | 10,66 | a) 10,64 b) 10,62 | 8,80 |
| 4. Olivenöl | 1,8 | 190,8 | 189 | 10,43 | 10,31 | |
| 5. Leinöl | 5,6 | 185,9 | 180,3 | 9,85 | 10,01 | |