

Mikrobestimmung von Glycerin in Fetten mit der Methode von Zeisel und Fanto.

Von **B. Flaschenträger.**

(Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Leipzig.)

(Eingelangt am 11. Juli 1929.)

Bisher gibt es keine geeignete Methode, um Glycerin in kleinsten Mengen Fett quantitativ zu bestimmen. Die Oxydations- und Acetinmethoden¹⁾ verlangen alle eine vorausgehende Abtrennung des Glycerins, die umständlich und wegen der zahlreichen Manipulationen und Wasserdampfflüchtigkeit des Glycerins bei kleinsten Fettmengen nicht quantitativ sein können. 1912 haben WILLSTÄTTER und MADINAVEITA²⁾ die Methoxylbestimmungsmethode von ZEISEL und FANTO³⁾ zur direkten Glycerinbestimmung in 0,15 bis 0,5 g Fett ausgebaut.

Unter Anwendung der Apparatur von NEUMANN⁴⁾ zur Bestimmung von freiem Glycerin und Beachtung einiger Fehlerquellen läßt sich das Glycerin in kleinsten Fettmengen (20 mg) nach der WILLSTÄTTER'schen Methode mit hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure direkt als Isopropyljodid bestimmen.

1. Reagenzien. Man verwendet die Reagenzien nach PREGL zur Methoxylbestimmung. Vom roten Phosphor empfiehlt es sich, vor jeder Bestimmung das Wasser abzugießen und durch frisches, destilliertes Wasser zu ersetzen. Nach zwei bis drei Bestimmungen wird die P-Aufschwemmung erneuert. Die Jodwasserstoffsäure hat eine höhere Konzentration, $d = 1,96$, wie die zur Methoxylbestimmung und wird von KAHLBAUM reinst pro Analyse bezogen. Die Konzentration und Reinheit der Säure ist wesentlich für das Ergebnis. Andere Säure enthält nämlich oft flüchtige, silberfällende Verunreinigungen. H. MEYER⁵⁾

¹⁾ A. GRÜN, Analyse der Fette und Wachse, Springer 1925, S. 209, und HOLDE, Kohlenwasserstoffe, Öle und Fette, Springer 1925, S. 648, und Einheitl. Untersuch. Meth. f. d. Fettindustr., Stuttgart 1927, S. 70.

²⁾ B. 45, 2825, 1912.

³⁾ Fres. 42, 549 und 579, 1903, Z. f. angew. Ch., 16, 413, 1903.

⁴⁾ Z. f. angew. Chemie, Nr. 30, 1917, S. 234. Durch P. Haack, Wien, IX., Garelligasse, zu beziehen.

⁵⁾ Z. f. angew. Chemie, 39, 717, 1926.

denkt an die Bildung von Cyansilber. Die Reagenzien sind deshalb vor Anwendung im Blindversuch zu prüfen.

2. Versuch. Man wägt soviel Glycerin ein, daß man etwa 4 mg AgJ bekommt, also etwa 20 bis 50 mg. Öl wägt man am besten mit Kapillaren ein, wie zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes⁵). Man pipettiert 1,5 ccm HJ ($d = 1,96$) und zwei bis drei Tropfen Essigsäureanhydrid in das Kölbchen, gibt zwei Siedesteine hinzu und dichtet den Schlifff mit einem Tropfen Jodwasserstoffsäure. Dann gibt man 1,5 ccm P-Aufschwemmung und 30%ige Kadmiumsulfatlösung in den Aufsatz, dessen Schlifff man mit Wasser dichtet. Hierauf legt man 5 ccm Silbernitratlösung vor, so daß die Kugel halb gefüllt ist. Das aus einem Kipp verwendete CO_2 wird mit kaltgesättigter Na-Carbonatlösung gewaschen und der CO_2 -Strom vor der Füllung der Apparate mit dem Blasenähler auf eine Blase in der AgNO_3 -Lösung eingestellt. Es wird jetzt nochmals die Blasesgeschwindigkeit geprüft, derart, daß eine Blase unten austritt, wenn die hochsteigende die Oberfläche der Ag-Lösung erreicht hat.

Jetzt erwärmt man das Reaktionskölbchen mit einem Becher Öl vorsichtig innerhalb von zehn bis zwölf Minuten auf 100° und dann in drei Minuten auf 112 bis 115° . Hier hält man die Temperatur für 20 bis 25 Minuten konstant, bis sich in der Silberlösung der Niederschlag zusammengeballt und abgesetzt hat. Man steigert dann langsam auf 135° und hält zehn Minuten die Temperatur. Damit ist Hydrolyse und Reduktion beendet. Das Einhalten der Temperatur ist für die völlige Umsetzung wesentlich. Man entfernt dann das Bad und läßt zehn Minuten abkühlen. Das CO_2 hat alles Isopropyljodid übergetrieben. Die Silberverbindung wird genau nach PREGL zerlegt und als AgJ gewogen.

Versuchsdauer zwei Stunden.

Triolein: $\text{C}_{57} \text{H}_{104} \text{O}_6$ Mol. G. 884, Ber. 10,4% Glycerin.
17,34 mg Triolein gaben 4,61 mg AgJ, gef. 10,42% Glycerin
21,30 „ „ „ 5,34 „ „ „ 9,83% „

Tristearin: $\text{C}_{57} \text{H}_{110} \text{O}_6$ Mol. G. 890, Ber. 10,33% Glycerin.
20,46 mg Tristearin gaben 5,41 mg AgJ, gef. 10,37% Glycerin
15,06 „ „ „ 3,95 „ „ „ 10,28% „