

Alle drei untersuchten Ketone besitzen, wie man aus der Fig. 2 ersehen kann, ein Absorptionsband gegen 2680, und die Absorption nimmt mit der Größe der Molekel zu. Für die kürzesten Wellenlängen wird die Absorption immer kleiner und kleiner, also eine entgegengesetzte Erscheinung wie die bei den Aldehyden beobachtete.

Die Regelmäßigkeit der Veränderungen des Extinktionskoeffizienten bei den von uns untersuchten Gruppen organischer Verbindungen läßt hoffen, daß man numerische Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution organischer Körper auffinden wird.

Paris, Physiologisches Universitätslaboratorium.

363. Richard Willstätter und Antonio Madinaveitia: Bestimmung des Glycerin-Gehaltes der Fette.

[Mitteil. aus dem Chem. Labor. d. Eidgenössischen Techn. Hochschule zu Zürich.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Bei Versuchen mit Katalase haben wir Fett als gutes Adsorptionsmittel angewandt, dessen Adsorptionsvermögen für das Enzym selektiv ist. Als wir dabei Anlaß fanden, die Glycerin-Zahl der benützten Fette zu bestimmen, sind wir zu einer Vereinfachung der bisher vorgeschlagenen Methoden gekommen.

Die bekannten Bestimmungen des Glycerins in den Fetten sind nicht befriedigend; unsere Kritik stützt sich auf die gründliche vergleichende Untersuchung von Fr. Schulze¹⁾ und auf eigene Erfahrungen.

Das Acetin-Verfahren nach Benedikt und Cantor ist umständlich und gibt Schwankungen von etwa 30 %.

Die in den »Einheitsmethoden« des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands (S. 35) angeführte indirekte Ermittlung aus der Esterzahl der Fette ist keine eigentliche Bestimmung des Glycerins.

Von den Oxydationsmethoden ist das von Benedikt und Zsigmondy angegebene Permanganat-Verfahren unsicher und langwierig; die Bichromat-Methode gibt in der Ausführung nach Legler und Lehner zu hohe Werte, genauere in der volumetrischen Ausführung nach Gantter und Schulze.

Die Jodid-Methode von Zeisel und Fanto schreibt vor, zuerst das Fett mit alkoholischem Kali zu verseifen und eine wäßrige Glycerinlösung herzustellen; dann wird das Glycerin durch Erhitzen mit

¹⁾ Ch. Z. 29, 976 [1905].

konzentrierter Jodwasserstoffsäure nach der Reaktion von Erlenmeyer in der Form von Isopropyljodid verflüchtigt und als Jodsilber bestimmt.

Nach Schulze übertrifft diese Methode an Genauigkeit fast alle anderen. Ihre Nachteile sind:

1. Die Bestimmung erfordert große Mengen des Fettes (20 g).
2. Man braucht viel Jodwasserstoffsäure (15 ccm vom spez. Gewicht 1.9), da das Glycerin in verdünnter Lösung erhalten wird.
3. Das Erfordernis, durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge das Glycerin in Freiheit zu setzen, macht die Methode umständlich und bedingt eine Fehlerquelle. Infolge der Anwendung von Alkohol pflegen die Resultate etwas zu hoch auszufallen.

Zeisel und Fanto¹⁾ haben von Anfang an zur Vermeidung dieser Nachteile versucht, in einer einzigen Operation mit Jodwasserstoffsäure die Fette zu verseifen und das Glycerin in Isopropyljodid überzuführen. Aber die Versuche sind mißlungen, die Verseifung wurde nicht vollständig. Im Triacetin wurden so 8—9 % anstatt 10.5 % Glycerin gefunden, in der Kuhbutter statt 12.4 nur 9.2 %. Auch war die Dauer der Bestimmung zu lang.

Dennoch gelingt es, indem man mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.8 vorsichtig erhitzt, direkt aus den Fetten das Glycerin quantitativ als Isopropyljodid zu verflüchtigen und dadurch alle Nachteile der Methode von Zeisel und Fanto zu beseitigen. Die Bestimmung wird dadurch mit weniger Jodwasserstoffsäure, mit wenig Fett, in einer Operation ausführbar und sie gibt genaue Werte.

Ausführung der Bestimmung.

Bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.7 werden die Resultate infolge unvollständiger Zersetzung der Fette zu niedrig, namentlich, wenn man größere Proben der Fette (über 0.5 g) anwendet; die Werte nähern sich den berechneten bei Anwendung kleiner Substanzmengen.

Tristearin	0.7048 g:	0.1676 g Ag J.	Glycerin: gef.	9.32,	ber.	10.33.
»	0.8296 »:	0.2004 » »	»	»	»	10.33.
Triolein	0.7070 »:	0.1707 » »	»	»	»	10.41.
»	0.7606 »:	0.1850 » »	»	»	»	10.41.
»	0.1797 »:	0.0447 » »	»	»	»	10.41.
»	0.2079 »:	0.0518 » »	»	»	»	10.41.
»	0.1588 »:	0.0414 » »	»	»	»	10.41.
Tristearin	0.2567 »:	0.0639 » »	»	»	»	10.33.

¹⁾ Zeitschr. für landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **5**, 729 [1902] und L. Ubbelohde, Chemie, Analyse, Gewinnung der Öle, Fette und Wachse [1908], S. 255.

Sichere Resultate gibt die Methode bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure 1.8 und kleinen Substanzmengen (0.15—0.35 g). Dabei sind nur zwei Vorsichtsmaßregeln zu beobachten: mäßiges Erhitzen und genügende Dauer desselben, nämlich über das Klarwerden der Silberlösung hinaus noch eine Stunde, also im ganzen zwei bis drei Stunden.

Das Glycerid (ca. 0.2 g) wird im Zersetzungskolben des Zeisel-Fanto-Apparates abgewogen und mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1.8) versetzt. Wir erwärmen nur auf 100 bis gegen 115° (Badtemperatur), bis die Reaktion eintritt, die an starker Jodausscheidung und der Fällung der vorgelegten Silberlösung kenntlich wird. Nun halten wir die Temperatur so lange konstant (20—40 Minuten), bis die Silberlösung sich wieder geklärt hat und die Zersetzung so gut wie beendet ist. Dann erst steigern wir die Badtemperatur auf 130—140° und setzen das Erhitzen noch mindestens eine Stunde lang fort. Beim Triolein war dies nicht wichtig, aber notwendig beim Tristearin.

Tristearin	0.3310 g:	0.0829 g AgJ.	Glycerin: gef.	9.82,	ber.	10.33.
»	0.1552 »:	0.0390 »	»	»	»	10.33.
»	0.2277 »:	0.0578 »	»	»	»	10.33.
Triolein	0.2113 »:	0.0559 »	»	»	»	10.41.
»	0.2231 »:	0.0583 »	»	»	»	10.41.
»	0.3424 »:	0.0904 »	»	»	»	10.41.

Für das hier angewandte Tristearin ergab sich aus seiner Verseifungszahl (1.6097 g verbrauchten KOH äquivalent 10.79 ccm $n/2$ -HCl) der Glyceringehalt = 10.28 %.

Auch an Sesamöl und Margarine ist die Methode erprobt worden.

Sesamöl	0.2098 g:	0.0505 g AgJ.	Glycerin: gef.	9.44.
»	0.1676 »:	0.0417 »	»	» 9.75.
Margarine	0.1998 »:	0.0556 »	»	» 10.91.
»	0.1898 »:	0.0559 »	»	» 11.55.

Zur Kontrolle wurde mit beiden Fetten die Glycerinbestimmung nach Zeisel und Fanto ausgeführt, die, wie zu erwarten, etwas höhere Werte ergab.

16.3948 g Sesamöl wurden zu 200 ccm Glycerinlösung verarbeitet; 5 ccm davon gaben 0.1104 g AgJ. Glycerin gef. 10.70. — 20.9684 g Margarine wurden zu 200 ccm Glycerinlösung verarbeitet; 5 ccm davon gaben 0.1617 g AgJ. Glycerin gef. 12.09.

Zur Kenntnis der Acetylzahl.

Als ein Maß für den Gehalt eines Fettes an Oxyfettsäuren und Fettalkoholen haben Benedikt und Ulzer die Acetylzahl der Fette eingeführt und diese durch Acetylieren der beim Verseifen der Fette

erhaltenen wasserunlöslichen Fettsäuren bestimmt. Statt dessen hat Lewkowitsch¹⁾ vorgeschlagen, die Acetylzahl der Fette selbst direkt zu bestimmen durch Kochen der Fette mit Essigsäureanhydrid und Ermittlung der aufgenommenen Menge von Essigsäure. Gegen diese Methode hat schon das Handbuch von Ubbelohde²⁾ verschiedene Bedenken geltend gemacht. Wir finden, daß die Bestimmung von Lewkowitsch nicht anwendbar ist, da auch die Glyceride der gewöhnlichen Fettsäuren unter den Bedingungen der Methode Essigsäure aufnehmen, welche hochmolekulare Fettsäure verdrängt. Die Fette werden acetolysiert.

1.5640 g Tristearin, mit Essigsäureanhydrid nach Lewkowitsch gekocht, enthielt 4.13 % Acetyl, bestimmt als lösliche Fettsäure (ber. für eine Acetylgruppe: 4.83 %).

0.6401 g Tristearin, mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure gekocht, enthielt 4.24 % Acetyl, bestimmt als lösliche Fettsäure.

364. Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner: Über Aluminium-triphenyl. I.

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 12. August 1912.)

Während von einer ganzen Reihe von Metallen die Alkylverbindungen in der Literatur beschrieben werden, sind die entsprechenden Phenylderivate in viel geringerer Zahl bekannt, und sie fehlen z. B. vollkommen beim Zink und Aluminium, obschon speziell die Zinkalkyle als Prototypen dieser Körperklasse angeführt zu werden pflegen. Wir haben beide Körper dargestellt und berichten hier kurz über das Aluminium-triphenyl, das immerhin etwas weitergehendes Interesse bietet wegen seiner möglichen Beziehung zur Friedel-Crafts'schen Reaktion. Bei dem Reaktionsmechanismus³⁾, den die Entdecker hier annehmen, spielt eine Halogenverbindung des Aluminiums von der Zusammensetzung $\text{AlCl}_3, \text{AlCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ eine gewisse Rolle, ohne daß es bisher gelungen ist, diesen Körper zu isolieren oder auch nur nachzuweisen. Es kann bis heute noch nicht als entschieden betrachtet werden, ob hier in der Tat das Aluminiumphenyl oder ein Derivat als Zwischenprodukt auftritt oder nicht. Im allgemeinen wird es wohl nicht als wahrscheinlich betrachtet.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, 503.

²⁾ loc. cit. S. 227.

³⁾ Friedel und Crafts, A. ch. [6] 14, 457 [1888].