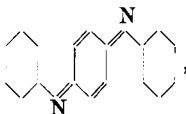
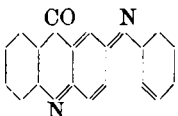


oxydiert. Die neue Verbindung wird „Dehydrochinakridon“ genannt. Sie bildet schwarzblaue Blättchen, in Durchsicht und Lösung ist sie tief grünstichig blau. Man kann sich die Substanz abgeleitet denken vom Chinondianil



welches orangerot gefärbt ist (Diphenyl-p-azophenylen, Baudrowski). Zum Vergleich der farbvertiefenden Wirkung nur eines Akridonringes wurde auch das „Dehydrophenylamidoakridon“

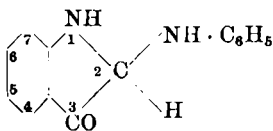


durch Oxydation von p-Phenylamidoakridon hergestellt. Es zeigt dunkelrote Farbe.

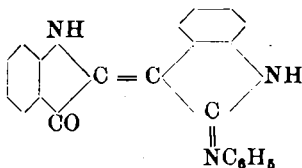
Dehydrochinakridon besitzt außerordentlich starkes Oxydationsvermögen. Es setzt andere Chinone und Chinondiimine aus ihren Hydroverbindungen in Freiheit, wobei es selbst wieder in Chinakridon übergeht, und vermag sogar Indigo in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Chloroform, in Dehydroindigo überzuführen.

Salze bildet Dehydrochinakridon nicht. Mit konzentrierter Salzsäure entwickelt es schon in der Kälte Chlor.

Dr. R. Pummerer: „Über Leukoisatinanile und Indigrot-2-anil.“ Die Isatinanile, auch die am Stickstoff alkylierten, gehen beim Behandeln mit Hydrosulfit und Natronlauge in alkalilösliche Leukoverbindungen über, sind also „verküppbar“; die Färbungen sind auf Wolle lediglich waschecht, gegen Säuren aber sehr unbeständig. Besonders luftempfindlich und reaktionsfähig ist das Isatinleuko-2-anil oder Anilidoindoxyl:



Mit Säuren, auch schon ganz verdünnten, erleidet es zweierlei Umwandlung: 1. Unter Abspaltung von 2 Mol. Anilin entsteht aus 2 Mol. Leukanil Indigo. 2. Es bildet sich unter Austritt von Anilin und Wasser Indigrot-2-anil:



Letztere Verbindung läßt sich bequemer darstellen, indem man Isatin-2-anil oder dessen Leukoverbin-

dung in alkalischer Lösung mit Indoxyl kondensiert. Das Indigrot-2-anil ist ein blauvioletter Küpenfarbstoff, dessen Leukoverbindung jedoch zur Baumwollfaser keinerlei Affinität zeigt.

Isatinleuko-2-anil wird auch durch kaltes alkoholisches Schwefelammonium erst im Laufe mehrerer Stunden angegriffen, Isatin-2-anil (α -Isatinanilid) wird hingegen durch dieses Reagens sofort zu Indoxyl reduziert. Die Sandmeyer'sche Darstellungsmethode für Indigo führt also offenbar nicht über das Isatinleuko-2-anil.

Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette.

Von A. HEIDUSCHKA¹⁾.

In der Fettanalyse finden wir eine Reihe Methoden, die auf dem verschiedenen physikalischen Verhalten der bei der Verseifung der Fette erhaltenen Fettsäuregemische fußen, und zwar treten dabei ganz besonders diejenigen hervor, die sich auf die Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit der Fettsäure gründen.

An der Spitze dieser Verfahren steht die Bestimmung der sogenannten Reichert-Meißl'schen Zahl und eine weitere wesentliche Rolle spielt jetzt auch die Bestimmung der sogenannten Polenskeschen Zahl. Die Reichert-Meißl'sche Zahl ist ein unentbehrlicher Faktor der Fettanalyse und von fast allen näher bekannten Fetten ist sie ermittelt worden. Die Bestimmung der Polenskeschen Zahl ist noch nicht in demselben Maße in Anwendung, aber dennoch dürfte sie bei dem größten Teil der Speisefette ausgeführt worden sein und man hat sogar schon eine Klassifikation einer Reihe von Fetten nach der Größe ihrer Reichert-Meißl'schen Zahl und Polenskeschen Zahl vorgenommen²⁾. Der Gang der wesentlichsten Arbeitsweisen der Bestimmung dieser Konstanten ist folgender: Zuerst werden die Fette verseift, die Seife durch Säuren zerlegt und von diesem so erhaltenen Fettsäuregemisch die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit nach genau einzuhaltender Vorschrift bestimmt.

Es lag nun der Gedanke sehr nahe, einmal mit den hauptsächlichsten in Fetten vorkommenden reinen Fettsäuren oder von Gemischen davon, die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Polenskeschen Zahl nach ein und derselben Methode auszuführen, um so einen tieferen Einblick in die Entstehung dieser Werte zu gewinnen und Vergleiche mit den Zahlen der Fette selbst ziehen zu können.

Im folgenden seien nun zunächst die hauptsächlichsten Resultate einer Reihe von Untersuchungen, die in dieser Richtung vorgenommen wurden, mitgeteilt. Als Bestimmungsmethode wurde das bekannte Arnoldsche Verfahren³⁾

¹⁾ Vortrag vor der 23. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in München 1910.

²⁾ Arnold, Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 201.

³⁾ Arnold, Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, 148.

gewählt, das sich bei zahlreichen Fettanalysen auf das Beste bewährt hatte, und nach dem in den letzten Jahren systematische Untersuchungen von Fetten und zwar hauptsächlich von Speisefetten angestellt worden sind, so daß sich mit den Ergebnissen dieser praktischen Untersuchungen leicht Vergleiche anstellen ließen. Die Fettsäureversuche wurden mit der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Leinölsäure ausgeführt. Die Ameisensäure und Propionsäure sind nur zur Ergänzung der Anfangsglieder der Essigsäurereihe hinzugefügt, damit die Entwicklung der Reichert-Meißlschen Zahl besser ersichtlich ist.

Die Ergebnisse nun, die sich bei diesem Versuche herausstellten, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bei der Destillation nach dem kombinierten Bestimmungsverfahren der Reichert-Meißlschen Zahl und der Polenskeschen Zahl nach Arnold gruppieren sich die Fettsäuren in drei Hauptklassen.

2. Zur 1. Klasse gehören die Fettsäuren mit niederem Molekulargewicht und relativ bedeutender Löslichkeit in Wasser. Bei der Destillation ihrer wässrigen Gemische ändert sich fortwährend die Zusammensetzung des Dampfes gleichzeitig mit der Zusammensetzung der flüssigen Phase. Hierbei lassen sich für konzentrierte Lösungen allgemeine Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der beiden Phasen direkt nicht ableiten, wohl aber besteht bei solchen verdünnten Lösungen, wie sie bei der in Frage kommenden Destillation der Fette vorliegen, eine Proportionalität mit gewisser Annäherung. Infolgedessen verhalten sich in diesem Falle die in denselben Zeiten übergeführten Mengen wie die ursprünglichen, so daß die Prozente der übergeführten Mengen fast konstant bleiben. Die Abnahme oder die Zunahme der Konzentration in dem Gemische, welches nach der Destillation als Rückstand resultiert, lassen sich mit dem Verlauf der Dampfdruckkurve dieser wässrigen Säuregemische in Zusammenhang bringen und eine Übereinstimmung nachweisen.

3. Die 3. Klasse umfaßt die Säuren mit höheren Molekulargewichten, die eine sehr kleine Löslichkeit in Wasser haben. Infolgedessen verhalten sie sich bei der Destillation wie einheitliche Stoffe bei ihrer Verdampfung, d. h. bei konstanter Dampfspannung besitzt die Dampfphase eine konstante Zusammensetzung, die unabhängig von der Zusammensetzung der flüssigen Phase ist. Der Effekt der Destillation besteht in diesem Falle lediglich darin, daß wir durch den Partialdruck des Wassers diesen Säuren die Möglichkeit geben, schon bei relativ niedriger Temperatur von ungefähr 100° ohne Zersetzung zu verdampfen.

4. Zur 2. Klasse gehören die Fettsäuren, deren Molekulargewichte und Löslichkeit in Wasser zwischen denen der schon angeführten extremen Klassen liegen. Ihr Verhalten bei der Destillation kann sich dadurch nach beiden oben angeführten Richtungen vollziehen; maßgebend hierfür ist die Konzentration, in welcher diese Säuren vorliegen. Ist dieselbe kleiner als die Sättigungskonzentration,

so destillieren sie annähernd wie die Fettsäuren der 1. Klasse. Ist die Sättigungskonzentration aber überschritten, so verhalten sie sich wie die Säuren der 3. Klasse. Da wir nun einerseits bei der Destillation in dem vorliegenden Falle allgemein Säuremengen haben, die zur Sättigung ausreichen und andererseits im Laufe der Destillation eine fortwährende Abnahme der Säuren stattfindet, so werden wir immer bei genügend langer Zeitdauer beide Fälle während der Destillation beobachten, und zwar tritt anfänglich der 3. Fall, am Schluß der Destillation der 1. Fall ein.

Will man den Versuch machen, diese angeführten, bei reinen Säuren erhaltenen Resultate auf die Fette selbst zu übertragen, so gibt es folgende Möglichkeiten: 1. können die Fette verschiedene Repräsentanten ein und derselben Säuregruppe enthalten; 2. können Repräsentanten verschiedener Säuregruppen gleichzeitig in einem Fette vorkommen, wie das übrigens am häufigsten der Fall ist. Es ist nun aber ohne weiteres vor auszusehen, daß eine direkte Übertragung der Ergebnisse der einzelnen untersuchten Säuren auf diese komplizierten Fälle, wie wir sie bei den Fetten haben, deswegen nicht geschehen kann, weil die einzelnen Bestandteile in den nach dem Verseifen erhaltenen Säuremischungen in bezug auf die Destillation sich nicht additiv verhalten werden und es trifft dies nicht nur beim Zusammentreffen einzelner Säuren der 1. Gruppe, sondern auch bei der 3. Gruppe zu. Bekanntlich haben auch letztere Säuren die Fähigkeit, miteinander Lösungen zu bilden, und zwar besitzen diese entstandenen Mischungen einen Schmelzpunkt, der von den Schmelzpunkten der einzelnen Bestandteile sehr stark abweicht. So z. B. hat ein Gemisch von je 0,5 g Myristinsäure und Laurinsäure den Schmelzpunkt von ca. 40° (Erstarrungspunkt ca. 34°), während die Myristinsäure bei 53,8° und die Laurinsäure bei 43,6° schmilzt. Diese erheblichen Gefrierpunktserniedrigungen bringen am besten die Dampfdruckerniedrigung zum Ausdruck, welche bei diesen Mischungen eintritt. Es ist klar, daß durch diese Umstände die gegenseitige Löslichkeit, die Zusammensetzung des Dampfes und die Dampfspannung immer weniger definierbar wird, als im Falle der einzelnen Säuren, und, mit anderen Worten ausgedrückt, wir haben in diesen Fällen eine Zunahme der Bestandteile, während die Zahl der Phasen in demselben Grade wächst; vom Standpunkt der Phasentheorie wird dadurch natürlich die Zahl der Freiheitsgrade zunehmen. Es geht daraus hervor, daß in solchen Fällen die Zusammensetzung des Dampfes und die Dampfspannung nicht bloß von den Bestandteilen selbst abhängig sein wird, sondern auch von dem Mengenverhältnis, in welchem sie vorhanden sind.

Wertvoll waren aber diese Erfahrungen über die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren bei den nachfolgenden Ermittlungsversuchen über die Zusammensetzung von Fetten.

Die Fettstellung der Zusammensetzung der Fette gehört zu den schwierigsten Aufgaben der Chemie; besonders die Trennung der einzelnen Fettsäuren ist nicht leicht und eine genaue quantitative Bestimmung der meisten derselben ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Zwar exi-

stieren viele Methoden, mit deren Hilfe man versucht hat, die Zusammensetzung verschiedener Fette zu bestimmen. Aber fast alle diese Verfahren liefern nur vergleichbare Werte, nicht ein absolutes Maß für den Gehalt eines Fettes an bestimmten Säuren und nur bei den einfachsten Fetten wie z. B. beim Rindsfett gibt eine Analyse befriedigende Resultate.

Man darf wohl im allgemeinen die Forderung aufstellen, daß eine Analyse erst dann ein wirkliches Bild von der Zusammensetzung eines Fettes gibt, wenn man mit Hilfe der erhaltenen Werte ein Fettsäuregemisch herstellen kann, das dieselben physikalischen und chemischen Konstanten hat wie die Fettsäuren des analysierten Fettes.

Es wurde nun versucht, mit Hilfe der leicht und genau feststellbaren physikalischen und chemischen Konstanten und hauptsächlich auch auf Grund der vorher angeführten Erfahrungen über die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren die Zusammensetzung komplizierter Fette zu ermitteln, und zwar wurden die Versuche und Berechnungen zunächst bei dem Cocosfett, das ja augenblicklich im Mittelpunkt des Interesses steht, ausgeführt. Wohl sind schon Angaben über die Zusammensetzung dieses Fettes in der Literatur vorhanden und Paulmyer⁴⁾ gibt sogar eine vollständige Analyse desselben an. Aber diese Angaben sind entweder nur allgemein gehalten, oder mit dem angegebenen Werte läßt sich die vorher angeführte Forderung in bezug auf die physikalischen und chemischen Konstanten nicht erfüllen, so daß weitere Forschungen in dieser Beziehung nicht überflüssig erschienen.

Die Versuche⁵⁾ ergaben nun, daß ein Fettsäuregemisch von folgender Zusammensetzung:

Ölsäure	10,00%
Laurinsäure	55,40%
Myristinsäure	16,40%
Capronsäure	0,55%
Caprylsäure	6,65%
Caprinsäure	11,00%
	100,00%

tatsächlich dieselben Konstanten wie Verseifungszahl, Reichert-Meißlsche Zahl, Polenske'sche Zahl, Molekulargewicht der Reichert-Meißlschen, der Polenske'schen und der nichtflüchtigen Säuren lieferte, wie das natürliche Fettsäuregemisch eines dieser Untersuchung zugrunde gelegten Cocosfettes. Auch der bei der Destillation nach Arnold zurückbleibende Rückstand hatte bei beiden Fettsäuregemischen gut übereinstimmende Reichert-Meißlsche und Polenske'sche Zahlen und Molekulargewichte dieser beiden Gruppen von Säuren.

Die erhaltenen Werte erfüllten also die vorher gestellte Forderung in bezug auf die Übereinstimmung der Konstanten, und man darf daher wohl annehmen, daß diese Werte mit der wirklichen Zusammensetzung des den Versuchen zugrunde

gelegten Cocosfettes übereinstimmen oder wenigstens derselben doch sehr nahe kommen.

Zum Schluß möchte ich noch anführen, daß bei der Bestimmung der Jodzahlen der Fette überall da, wo es sich um eine schnelle Ausführung einer großen Zahl von Bestimmungen handelte, mit Vorteil die Bromerhitzungsprobe nach der von mir früher⁶⁾ schon angegebenen Weise angewendet wurde. Auch möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß unter ganz bestimmten Verhältnissen sich aus einigen Fetten, wie z. B. bei Lebertran und Leinöl, Chlorjodverbindungen abscheiden lassen, eine Erscheinung, die sich allem Anschein nach auch für analytische Zwecke verwerten lassen wird. Es sind in dieser Richtung noch weitere Untersuchungen im Gange, die über die Brauchbarkeit dieser Reaktion Aufschluß geben werden.

Personal- und Hochschulschriften.

Zu Mitgliedern der Am. Philosophical Society wurden u. a. erwählt: Fr. G. Benedict, Direktor des Laboratoriums für Ernährungswesen an der Carnegie Institution (Boston); H. Clary Jones, Prof. der physik. Chemie an der Johns Hopkins-Universität (Baltimore); R. C. Maclaurin, Präsident des Massachusetts Institute of Technology; H. F. Reid, Prof. der geolog. Physik an der Johns Hopkins-Universität; O. W. Richardson, Prof. der Physik an der Princeton-Universität; A. v. Baeeyer, Prof. der Chemie (München); Madame S. Curie, Prof. der Chemie (Paris).

Dr. v. Braun, Abteilungsvorsteher am chem. Institut der Universität Breslau, ist zum a. o. Prof. ernannt worden.

Dr. F. Exner, Privatdozent der Meteorologie an der Universität Wien wurde zum a. o. Prof. der kosmischen Physik in Innsbruck ernannt.

Geh. Rat Prof. Dr. Hempel, Dresden, wurde zum Mitglied des Vorstandes des Kollegiums der Bevollmächtigten des Sächs. Privatblaufarbenwerkreises in Pfannenstiel ernannt.

A. B. W. Hodges ist als Generalbetriebsleiter der Granby Consol. Mining, Smelting & Power Co. in British-Columbia ausgeschieden und hat sich nach Fundicion, Peru, begeben, um bei der Cerro de Pasco Mining Co. die gleiche Stellung anzutreten. Sein Nachfolger bei der Granby Co. ist sein bisheriger Assistent, Wakely A. Williams.

R. Kann, konsultierender Chemiker der Raritan Copper Works in Perth Amboy, New Jersey, hat in Neu-York ein Laboratorium, insbesondere für metallurgische Analysen und Untersuchungen, eröffnet.

Die Firma Gehe & Co., Dresden-N., gibt bekannt, daß sie ihren Mitarbeitern M. Sandbank, E. Schiebold, O. Schleißing und W. Sennwald Gesamtprokura, sowie O. Neubert und B. Richter Handelsvollmacht erteilt hat. Dem leitenden Chemiker der Fabrik, Dr. A. Lobeck, ist der Titel stellvertretender Direktor verliehen.

Dr. Sielisch hat sich in Göttingen als Privatdozent für Physik habilitiert.

⁶⁾ Pharm. Zentralh. 50, 544.

⁴⁾ La Savonnerie Marseillaise 1907, 78.

⁵⁾ Nähere Angaben darüber siehe: „Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette“ von A. Heiduschka und K. Pfizenmeier, München 1910. Verlag der Ottmar Schönhutschen Buchhandlung.