

172. Julius Meyer: Zur Farbe des Selendioxyds.

(Eingegangen am 17. März 1927.)

Zu der Notiz von Weller¹⁾ sei bemerkt, daß die gelbgrüne Farbe des Selendioxyd-Dampfes schon so lange bekannt ist, daß wir es nicht für nötig hielten, die literarischen Hinweise jedesmal von neuem zu geben. Tellurdioxyd ist nur in der Kälte farblos, nimmt bei höheren Temperaturen aber gelbe Farbe an, um kurz vor dem Schmelzen citronengelb auszusehen. Dieses Beispiel Wellers paßt also nicht hierher. Genaueres hierüber, auch über das Tellurtetrachlorid, habe ich in dem in Kürze erscheinenden Bande des Abegg'schen Handbuchs gegeben.

173. B. M. Margosches und Karl Fuchs: Über die Möglichkeit einer direkten Bestimmung des Halogen-Sättigungsvermögens fettsaurer bzw. harzsaurer Alkalisalze.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 10. März 1927.)

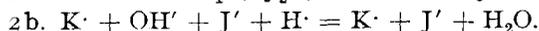
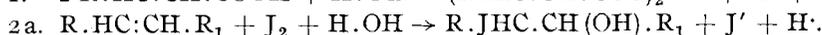
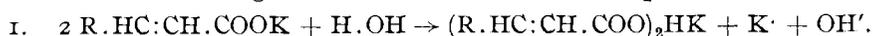
Um das Halogen-Sättigungsvermögen, beispielsweise die Jodzahl, eines fettsauren Alkalisalzes zu bestimmen, wird bekanntlich ein indirekter Weg eingeschlagen, indem nach erfolgter Abscheidung der dem Salz zugrunde liegenden Fettsäure die Jodzahl letzterer ermittelt und hieraus die Jodzahl des in Untersuchung stehenden fettsauren Alkalisalzes errechnet wird. Einer direkten Bestimmung der Jodzahl fettsaurer Alkalisalze nach den bei den Fetten gebräuchlichen Methoden von A. v. Hübl, Wijs oder Hanuš stehen manche Hindernisse im Wege. Vor allem wirkt das in diesem Falle meistens ungeeignete Lösungsmittel der betreffenden Arbeitsvorschrift, und zwar sowohl das Chloroform, wie auch der Tetrachlorkohlenstoff, störend; bei der Durchführung der Hübl-Methode wäre aber noch mit einer Hydrolyse des Salzes und demgemäß mit einer je nach den Umständen verschiedenartigen Beeinflussung des Jodverbrauches zu rechnen.

Die im obigen Laboratorium ausgearbeitete „Jodzahl-Schnellmethode“ (Margosches-Hinner-Friedmann)¹⁾, bei welcher Alkohol als Lösungsmittel des zu untersuchenden Produktes in Anwendung kommt, gestattet von vornherein, über eine der obengenannten Schwierigkeiten hinwegzukommen; es bleibt aber noch die Frage offen, ob nicht gerade der bei dieser Methode unerläßliche, „jod-aktivierende“ Wasser-Zusatz durch die stattfindende Hydrolyse des fettsauren Salzes störende Nebenreaktionen hervorruft.

Die genaue Kenntnis des Reaktions-Chemismus der Schnellmethode ließ jedoch vermuten, daß die bei ihrer Durchführung bereits sofort nach dem Hinzufügen des Wassers auftretende und sich sukzessive weiterbildende Säure (HJ) die durch Hydrolyse verursachte alkalische Reaktion neutralisieren und demgemäß eine Einwirkung der Hydroxyl-Ionen auf

¹⁾ B. 60, 649 [1927].¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 97, 334, 982 [1924]. Vergl. auch „Die chemische Analyse“, Bd. 25 [1927], Ferd. Enke, Stuttgart.

Jod hintanhaltend würde. Wir setzten somit voraus, daß sich bei der Bestimmung der Jodzahl fettsaurer Alkalisalze nach der Schnellmethode neben dem üblichen auch folgender Reaktions-Chemismus abspielen müßte:



Unsere Annahme wurde durch den Versuch vollauf bestätigt, denn die erhaltenen Jodzahl-Werte stimmten mit den berechneten gut überein. Als Lösungsmittel für die fettsauren Alkalisalze dienten 96-proz. Alkohol und auch ein solcher vom Verdünnungsgrad 1:1, der sich für den vorliegenden Fall besonders zweckmäßig erwies. Das Reaktionsgemisch reagiert durch die Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure sauer, um so mehr als das fettsaure Salz nur zum Teil hydrolytisch dissoziiert ist. Das gebildete Kaliumjodid wirkt erklärlicherweise (siehe Reaktion 2b) auf die Anlagerungsreaktion nicht hemmend ein.

Vor kurzem stellten wir im Gegensatz zu bekanntgewordenen Versuchsdaten fest, daß sich die Jodzahl-Schnellmethode auch für die Untersuchung der Harzsäuren und Harze (Abietinsäure und Kolophonium) eignet²⁾. Wir versuchten nun auch die Jodzahl eines Alkalisalzes der Abietinsäure, und zwar des Kaliumabietinats, direkt zu ermitteln und fanden der Theorie entsprechende Werte. (J.-Z. ber. 149.3, gef. 150.8.) Wir bemerken noch, daß die Harzsäuren bei der Durchführung der Schnellmethode nicht 50%, sondern 80—90% des Jodverbrauches an Säure (HJ) ergeben, und demgemäß erhielten wir auch beim Kaliumsalz der Abietinsäure, jodometrisch gemessen, 61.4% — statt wie bei den fettsauren Salzen ungefähr 25% — des Jodverbrauches als Säure.

Eine kleine Auslese unserer Versuchsergebnisse geben wir in folgender Tabelle wieder.

Lösungsmittel: 10—15 ccm verd. Alkohol (1:1); Jod-Lösung: 25 ccm $n/5$ -alkohol. Jod-Lösung; Wasser-Zusatz: 200 ccm; Versuchsdauer: 5. Min.

Versuchsmaterial (J.-Z. berechn.)	Einwage g	Jodverbrauch ccm $n/10$ -Na ₂ S ₂ O ₃	J.-Z.: nach Margosches- Hinner- Friedmann	Säure in % des Jodverbrauches (jodometrisch gemessen)
Ölsäure (89.9)	0.1459	10.34	89.9	50.0
Natriumoleat (83.4) ³⁾	0.1395	9.10	82.8	21.7
Kaliumoleat (79.3) ³⁾	0.1710	10.68	79.3	25.5
Ricinolsäure (85.1)	0.1433	10.16	90.0	63.8
Natriumricinoleat (84.1) ³⁾	0.1451	9.60	84.0	35.8
Erucasäure (75.0)	0.1401	8.10	73.4	48.7
Natriumerucat (70.4) ³⁾	0.1400	7.64	69.8	26.3
Linolsäure (181.1)	0.1017	14.50	181.0	49.6
Kaliumlinoleat (159.7) ³⁾	0.1197	15.12	160.4	26.7

²⁾ Chem. Umschau 34, 29—32 u. 73—76 [1927].

³⁾ Der Berechnung liegt nicht die theoretische, sondern die ermittelte Jodzahl der Fettsäure zugrunde.

Vorläufig kommt der Möglichkeit einer direkten Jodzähl-Bestimmung fettsaurer bzw. harzsaurer Alkalisalze hauptsächlich wissenschaftliche Bedeutung zu; weitere Versuche sollen erst darüber entscheiden, ob das angeführte Verhalten für technisch-analytische Zwecke in Betracht kommt.

174. H. v. Euler und Edv. Brunius: Amino-Derivate von Zuckerarten. (II.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Unter dem gleichen Titel haben wir in diesen „Berichten“¹⁾ Messungen über das Verhalten von Glykokoll zu Glucose mitgeteilt, aus welchen die Affinitätskonstante zwischen diesen Stoffen berechnet werden konnte. Die starke Abhängigkeit dieser Konstante von der Acidität der Lösung ($p_H = 8.1-10.8$) wurde graphisch dargestellt.

Bereits in der ersten Mitteilung über dieses Thema aus diesem Laboratorium (Euler und Josephson²⁾) wurde darauf hingewiesen, daß ein analoges Gleichgewicht und eine analoge Aciditätsfunktion desselben auch in Systemen zu erwarten ist, welche neben Hexosen eigentliche Proteine enthalten. Ob der Blutzucker eine andere Affinität zu den Amino-säuren und ihren Aufbauprodukten besitzt als die Glucose wäre natürlich wichtig zu entscheiden, um so mehr, als in letzter Zeit bekannt geworden ist, daß der Gehalt des Blutes an Amino-säuren mit dem Blutzucker-Gehalt variiert, eine Tatsache, welche wohl mit den hier gemessenen Gleichgewichten zwischen Amino-säure-Glucosiden und ihren Komponenten in direkte Beziehung gesetzt werden muß.

Einstweilen haben wir unsere Untersuchung in zwei Richtungen fortgesetzt. Es sollte zunächst festgestellt werden, ob die zwischen den Amino-säuren und den eigentlichen Proteinen liegenden Peptone auch hinsichtlich ihrer Affinität zu den Hexosen eine Zwischenstellung einnehmen. Ferner wurde im Anschluß an die Arbeiten von Neuberg und Kobel³⁾, welche die bei der Mischung von Amino-säuren mit Fructose eintretenden Drehungsänderungen studiert hatten, die an Amino-säuren eintretende Reaktion mit Glucose einerseits, mit Fructose andererseits verglichen, wobei sich in vollkommener Übereinstimmung mit Neuberg zeigte⁴⁾, daß sich die mit Fructose eintretende Reaktion insofern von der an Glucose bekannten unterscheidet, als erstere sofort eintritt, während letztere langsamer fortschreitet und erst nach Verlauf mehrerer Stunden den Gleichgewichtszustand erreicht.

Einstweilen haben H. Pringsheim und M. Winter⁵⁾ außerordentlich bemerkenswerte Beobachtungen mitgeteilt, welche mit oben erwähnten Reaktionen in nahem Zusammenhange zu stehen schienen: Wenn man Eiweißstoffe und reduzierende Zucker in wäßriger oder kochsalz-haltiger Lösung vermischt, so läßt sich in der Mischung der Zucker nicht mehr durch

1) B. **59**, 1581 [1926].

2) Ztschr. physiol. Chem. **153**, 1 [1926]. Dortselbst ältere Literatur.

3) Biochem. Ztschr. **162**, 496 [1925] und **174**, 464 [1926].

4) Euler und Brunius, Ztschr. physiol. Chem. **161**, 265 [1926].

5) B. **60**, 278 [1927]. -- Siehe auch Biochem. Ztschr. **177**, 406 [1926].