

Eigenartig ist das Verhalten gegen Sauerstoff und Wasser, das seine Erklärung in den Dissoziationsverhältnissen findet. Bei mäßigen Temperaturen findet nur eine geringe Einwirkung statt. Bei Rotglut verbrennt ein Borstickstoffkörper nur sehr langsam, am Rande der Flamme die bekannten Fluoreszenzerscheinungen zeigend, die beim Erhitzen im Vakuum nicht vorhanden sind. Ebenso wirkt kochendes Wasser nur wenig ein. Dabei ist der hochgeglühte Borstickstoff widerstandsfähiger, offenbar wegen seines kompakteren molekularen Baues, als der niedrig geprühte. Ein BN-Stäbchen, das auf 1600° erhitzt war, zeigte, 60 Min. mit kochendem Wasser behandelt, nur die Bildung von 0,3% Borsäure, während ein bei 1000° gewonnenes Stäbchen, aus dem zuvor kalt etwa noch vorhandene Borsäure ausgelaugt war, 1,2% Borsäure ergab. Mit der Zeit nimmt die Einwirkung ab. So wurde an einem anderen Stäbchen, das anscheinend anfangs noch etwas Bortrioxyd enthalten hat, folgende Bildung von Borsäure durch Wasser von 100° gefunden:

Nach 3 Minuten . . . . .	2,2 %
nach weiteren 15 Minuten . . . . .	noch 0,73%
nach weiteren 60 „ . . . . .	0,96%
nach weiteren 60 „ . . . . .	0,48%
nach weiteren 60 „ . . . . .	0,36%
nach weiteren 60 „ . . . . .	0,36%
nach weiteren 60 „ . . . . .	0,24%
nach weiteren 60 „ . . . . .	0,12%

Dagegen wirken bei hohen Temperaturen Wasserdampf und Sauerstoff energisch ein. Bei Verwendung von Borstickstoffkörpern bei Weißglut mußte daher Wasserdampf und Sauerstoff sorgfältig fern gehalten werden.

Die Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen ist beträchtlich (ein Platzen der Ofenrohre tritt selbst bei schnellem Anheizen nicht ein), jedoch reicht sie nicht an diejenige des Quarzes heran. Dickere Platten halten eine schnelle Abkühlung nicht aus.

Zur Analyse konnte auch der hochgeglühte Borstickstoff leicht mit der dreifachen Menge Soda aufgeschlossen werden. Auf Metalle und Kohle wirkte er erst bei hohen Temperaturen unter Bildung von Boriden ein. Dann aber, wenn die Temperatur hoch genug war, auch innerhalb einer Stickstoffatmosphäre. Die Bildung von Borcarbid gelang erst durch Einwirkung von Kohle erheblich über 2000°. Es sind auf diesem Wege homogene Körper aus Borcarbid gewonnen worden, die als Heizspiralen und Ofenrohre eine zweckdienliche Verwendung finden konnten, da ihre hohe Feuerfestigkeit und ihr großer Widerstand (er konnte bis auf den 20fachen Wert desjenigen der Kohle gebracht werden) gegenüber Kohle manche Vorzüge bietet.

Die Gewinnung von Körpern aus Siliciumnitrid und Aluminiumnitrid läßt sich auf ähnliche Weise durchführen, wenn man den etwas abweichenden Eigenschaften, insbesondere der leichten Sublimierbarkeit Rechnung trägt. Ähnliche Gesichtspunkte gelten auch für die Gewinnung von Carbidkörpern aus nicht sinternden Carbiden.

Unter anderem wurden auf diesem Wege auch Körper aus anderen Nitriden, z. B. von Zirkonium und Titan, auch in Gemischen mit Borstickstoff und metallischen Elementen, wie Wolfram, gewonnen. Die Beschreibung dieser speziellen Versuche dürfte den Rahmen dieser Arbeit überschreiten und ist daher für später vorbehalten.

Neukölln, Mai 1917.

[A. 49.]

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1916.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von S. 152.)

In der K. A.-Seife und anderen tonhaltigen Seifen erwies sich die Fettsäurebestimmung als nicht ganz einfach, weil der Ton das Ausschütteln mit Lösungsmitteln hindert. C. Stiepel<sup>205</sup> empfahl Ausschütteln der Seife mit heißem Alkohol (60—65 Volumproz.) und Zersetzung eines aliquoten Teils der Reinseife. Es wurde aber von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen, daß die Methode zu niedrige Resultate liefern kann. — H. Stadlinger<sup>206</sup> empfahl Zersetzung der Seife mit Salzsäure, Abfiltrieren, Auswaschen, Trocknen des Niederschlags und Ausziehen desselben im Soxhlet mit Äther. — C. Thiem<sup>199</sup> zersetzt mit Schwefelsäure, setzt Natriumsulfat zu, dampft ein und extrahiert

mit Petroläther und u. U. nachher noch mit Äther. Dazu bemerkte J. Davidsohn<sup>207</sup> mit Recht, daß ein Teil der Oxyssäuren in Äther unlöslich sein kann, und schlug an dessen Stelle absoluten Alkohol vor. — H. Loebell<sup>208</sup> behandelt die tonhaltige Seife in der bekannten Graefeschen Extraktionsvorrichtung mit Alkohol oder mit einem Gemisch von 2 Raumteilen Benzol und 1 Raumteil Alkohol. Ferner fand er, daß nach dem Kochen der Seife mit Natronlauge und Ansäuern sich die genannten Fettsäuren ausäthern lassen. — Grün und Jank<sup>209</sup> kochen die Seife mit salzsäurehaltigem Alkohol, die abgespaltenen Fettsäuren gehen in Ester über, welche im Alkohol leicht löslich sind und sich mit ihm abfiltrieren lassen. — Nach H. Dubowitz<sup>210</sup> wird das Ausschütteln der Fettsäuren auch durch Wasserglas stark behindert; er dampft nach dem Ansäuern mit Salzsäure unter Zusatz von Sand zur Trockene ein und extrahiert im Soxhlet mit Äther. — Rosenberg und Lenher<sup>211</sup> zogen bei der Untersuchung amerikanischen Seifenpulvers zuerst das Neutralfett mit Petroläther, alsdann die Reinseife mit 95%igem Alkohol aus.

Den wirksamen Sauerstoff in seifenhaltigen Waschmitteln bestimmen Grün und Jungmann<sup>212</sup> jodometrisch, nachdem aus der angesäuerten Lösung die Fettsäure durch Tetrachlorkohlenstoff entfernt wurde. Bei Gegenwart von Saponin unterläßt man die Entfernung der Fettsäuren, sie bedingen nur unwesentliche Fehler.

E. Salkowski<sup>213</sup> konstatierte eine Abscheidung von palmitinsäurem Kalk aus Rindergalle. — W. Fahrion<sup>214</sup> wies nach, daß auch ölsaurer Kalk und ölsäure Magnesia durch das Wasser dissoziiert werden, daß es daher nicht zulässig ist, die Menge von in wässriger Lösung vorhandener Kalk- und Magnesiaseife aus dem Gehalt der Lösung an Kalk und Magnesia zu berechnen. Dies ist von Bedeutung für die Frage des vermehrten Seifenverbrauchs infolge Versalzung der Flüsse durch die Kaliendlaugen (1915). — In der von einer Kupfermünze abgekratzten Schmutzschicht wurden 36% fettsäures Kupfer gefunden. Die Fettsäure stammt wahrscheinlich aus dem Schweiß der Finger<sup>215</sup>.

### Einzelne Fette und Öle.

Butterfett. Holland, Reed und Buckley jr.<sup>216</sup> finden im Butterfett 6,8 bis 22,0% Stearinsäure. Das muß auffallen, nachdem Siegfeld auf Grund eingehender Versuche zu dem Schluß gekommen war, daß das Butterfett Stearinsäure überhaupt nicht oder nur in sehr geringer Menge enthält.

Margarine. Trotzdem die Qualität der „Kriegsmargarine“ aus naheliegenden Gründen nicht immer hervorragend ist, erhoffen die Margarinefabrikanten vom Krieg eine endgültige Beilegung der Vorurteile gegen dieses Volksnahrungsmittel. Die deutsche Erzeugung vor dem Krieg wurde von einer Seite auf 200 Mill. kg, ihr Wert von einer anderen auf 300 Mill. M jährlich geschätzt, und da die Jahreserzeugung von ganz Europa 600 Mill. kg betragen soll, so würde 1/3 derselben auf Deutschland kommen. Von dem Monopol (1915) ist es ziemlich still geworden. Laut gerichtlichen Entscheidungen sind Gasthäuser u. dgl., in denen Margarine als Brotaufstrich verwendet wird, nicht als „Verkaufsstellen“ im Sinne des Margarinegesetzes zu betrachten. Dagegen widerspricht es dem Sinne dieses Gesetzes, wenn Margarine als „Pflanzenbutter“ angeboten wird. — Der Wassergehalt der Margarine war bei Kriegsausbruch noch nicht gesetzlich festgelegt, erst im letzten Jahre entschied der Kriegsausschuß, daß er höchstens 20% betragen darf. Daß ein höherer Gehalt als bei der Butter festgelegt wurde, hat seinen Grund hauptsächlich darin, daß die gehärteten Fette mehr Wasser binden als die in Friedenszeiten verwendeten Rohfette<sup>217</sup>.

Traubenkernöl. Alles Wissenswerte über dieses Öl hat M. Uflerbäumer<sup>218</sup> in einem Aufsatz zusammengetragen.

<sup>207</sup> Seifenfabrikant 36, 807 [1916].

<sup>208</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 858 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 35 [1917].

<sup>209</sup> Seifenfabrikant 36, 705 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 18 [1917].

<sup>210</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 177; Angew. Chem. 29, II, 232 [1916].

<sup>211</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 972 [1916].

<sup>212</sup> Seifenfabrikant 36, 53, 753; Angew. Chem. 29, II, 187 [1916].

<sup>213</sup> Z. phys. Chem. 97, 210; Chem. Zentralbl. 1916, II, 928.

<sup>214</sup> Chem. Umschau 23, 34; Angew. Chem. 29, II, 372 [1916].

<sup>215</sup> Chem. Umschau 23, 112 [1916].

<sup>216</sup> J. of Agric. Res. 6, 101; Chem. Zentralbl. 1916, II, 350.

<sup>217</sup> Vgl. K. Brauer, Z. öf. Chem. 22, 209; Angew. Chem. 29, II, 492 [1916].

<sup>218</sup> Chem. Umschau 23, 20; Angew. Chem. 29, II, 231 [1916].

<sup>205</sup> Seifenfabrikant 36, 493; Angew. Chem. 29, II, 464 [1916].

<sup>206</sup> Seifenfabrikant 36, 654 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 18 [1917].

**Johannisbeerkernöl.** Dieses fette Öl wurde von K. Alpers<sup>219)</sup> durch Pressen gewonnen. Als Speiseöl ist es wegen seines scharfen Geschmacks nicht verwendbar, dagegen zeigt es eine gute Trockenkraft und könnte als Leinölersatz dienen.

**Bohnenöl.** In diesem, den Früchten von *Phaseolus niger* durch Benzol entzogenen Öl fand F. Witke<sup>220)</sup> nicht weniger als 25,6% Lecithin (?).

**Ricinusöl.** In diesem Öl war bis jetzt außer der Ricinolsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , nur eine ganz geringe Menge Dioxystearinsäure,  $C_{18}H_{32}O_4$ , nachgewiesen. Es enthält aber, wie W. Fahrion<sup>221)</sup> zeigte, auch etwa 3% Ölsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , und wahrscheinlich auch noch einige Prozent einer Linolsäure,  $C_{18}H_{32}O_2$ . — Die Ricinolsäure ist bis heute in keinem anderen Öl mit Sicherheit nachgewiesen, nach Beal und Beebe<sup>222)</sup> kommt sie aber im Samenöl des wilden Weins vor, so daß sie dieses der Gruppe des Ricinusöls zurechnen.

**Gynocardiaöl.** Dieses „Öl“ ist wohl das höchstschmelzende natürliche Fett, denn sein Schmelzpunkt liegt bei 64°. Dabei finden Rakusin und Flier<sup>223)</sup> auffallender Weise den Schmelzpunkt der durch Verseifung abgeschiedenen, stark rechtsdrehenden Gynocardiasäure zu 28°. Auch das Chaulmoograöl wird öfters als Gynocardiaöl gehandelt, die therapeutische Wirksamkeit kommt wahrscheinlich nur dem ersteren zu.

**Bienenwachs.** Die Polemik bezüglich der Wachsanalyse zwischen R. Berg<sup>224)</sup> und H. Fischer<sup>225)</sup> ging auch im letzten Jahre weiter. Nach letzterem<sup>226)</sup> betrug die Produktion in Deutschland 1912/1913 359 t. — Derselbe<sup>227)</sup> äußerte sich auch über das koreanische und japanische Bienenwachs (1915).

**Walrat.** Nach P. E. Lundin<sup>228)</sup> sind die im D. A. B. angegebenen Grenzen für das spez. Gewicht, 0,940—0,945, zu eng. — Wie in einfacher Weise Stearin und Paraffin nachzuweisen sind, hat G. Frerichs<sup>229)</sup> angegeben.

#### Synthese, Resorption.

Über das Verhalten des Fettes im Protoplasma haben Fischer und Hooker<sup>230)</sup> interessante Studien angestellt. In einer wässrigen Lösung von Salzen und Nichtelectrolyten kann höchstens 1% Fett in fein verteilter Form vorhanden sein, die lebenden Zellen dagegen enthalten bis zu 25% Fett, welches daher in dem Zellprotoplasma emulgiert sein muß. Die Ansicht, daß die Zelle aus einer Membran aus Fett oder fettähnlichen Stoffen umgeben sei, ist unhaltbar. Die „fettige Degeneration“ und das „Erweichen“ der Gewebe beruhen auf der Aufhebung der obigen Emulsion. Die Entstehung von Fett aus Eiweiß ist bis heute nicht bewiesen.

Von hohem Interesse sind die Unterschiede, welche G. Pigulewski<sup>231)</sup> in der Zusammensetzung des Öles bei verschiedenen Arten einer und derselben Familie festgestellt hat. Demnach erzeugen die in kalten Ländern wachsenden Pflanzen ein chemisch aktiveres Öl mit höherer Jodzahl als die in warmen Ländern lebenden Pflanzen derselben Familie. (Tatsächlich kommen ja feste Pflanzenfette nur in den Tropen vor. D. Ref.) Kulturpflanzen verlieren die genannte Fähigkeit, ihr Öl zeigt eine niedrigere Jodzahl als diejenige der entsprechenden wild wachsenden Pflanzen. Ebenso zeigt das Fett wilder Tiere eine höhere Jodzahl als dasjenige der zahmen.

Für die Arzneimittelsynthese sind, wie W. Schrauth<sup>232)</sup> ausführt, die Fette von hoher Bedeutung. Ein an Fett gebundenes Arzneimittel gelangt außerordentlich glatt und nahezu vollständig zur Resorption, nachher wird es verbrannt oder aufgespeichert und allmählich dem Kreislauf zugeführt. Der wirksame Körper muß aber dem Kohlenstoffskelett der Fettsäure

fest eingefügt werden, wozu sich am besten die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren eignen. Hierfür wird eine Reihe von Beispielen angeführt.

Popoff und Konsuloff<sup>233)</sup> wollen die Präcipitinreaktion für die Fettanalyse nutzbar machen. Sie zogen Erdnuß- und Sesamsaat mit physiologischer Kochsalzlösung aus und behandelten Kaninchen intraperitoneal mit diesen Auszügen. Das Blutserum der Tiere wirkte alsdann stark fällend auf Emulsionen der Antigene, und diese Reaktion wollen die Verf. zum Nachweis von Erdnuß- und Sesamöl im Olivenöl benutzen. (Die Methode ist jedenfalls recht umständlich. D. Ref.)

#### Theoretisches.

Zu der Frage, ob Fettsäuren mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen überhaupt in den natürlichen Fetten vorkommen, lieferte R. Boehm<sup>234)</sup> einen interessanten Beitrag. Die Tiglinsäure,  $C_9H_{16}O_2$ , ist kein Bestandteil des Crotonöls, sondern des Crotonharzes, das als Verunreinigung im Öl enthalten ist. Es ist auch der Träger der optischen Aktivität und der Giftigkeit. Außer der Tiglinsäure enthält es, durchweg in Form von Estern, auch die flüchtigen Fettsäuren, die im Crotonöl gefunden wurden.

Nach N. Simowski<sup>235)</sup> liefert die 2,3-Hypogäasäure,  $CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CH:CH \cdot COOH$ , bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung die entsprechende Dioxypalmitinsäure,  $CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$ , Schmelzpunkt 125—127°, dagegen bei der Oxydation mit Caros Reagens eine andere Dioxypalmitinsäure vom Schmelzpunkt 105—106,5°.

In einem Aufsatz: Zur Geschichte der Ölsäure kommt W. Fahrion<sup>236)</sup> zu folgenden Schlüssen: Von den 16 möglichen Ölsäuren sind 11 bekannt, darunter 4 flüssige. Von den 15 möglichen Elaidinsäuren sind nur 3 bekannt, sämtlich fest.

I. Afanassjewski<sup>237)</sup> hat die 6,7-Ölsäure mit dem Caroschen Reagens oxydiert. Es entsteht eine Dioxystearinsäure,  $C_{18}H_{32}O_4$ , vom Schmelzpunkt 96—99°. [Die 6,7-Ölsäure ist identisch mit der Petroselinssäure von Vongerichten und Köhler (1909), bei der alkalischen Oxydation liefert sie eine Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkt 122°. D. Ref.]

Die Taririnsäure, d. h. die natürlich vorkommende 6,7-Stearolsäure,  $C_{18}H_{32}O_2$ , konnte S. Posternak<sup>238)</sup> durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und nachher mit Alkali umlagern sowohl in die 7,8-Stearolsäure, Schmelzpunkt 49,25°, als auch in die 5,6-Stearolsäure, Schmelzpunkt 52,5°. Auch die entsprechenden Elaidinsäuren, Schmelzpunkt 45,5° bzw. 47,5° und Dioxystearinsäuren, Schmelzpunkt 96,5° bzw. 94°, wurden dargestellt.

Grün und Schönfeld<sup>239)</sup> haben verschiedene gemischte Glyceride der Linolsäure und Palmitinsäure bzw. Stearinsäure dargestellt.

Die Anzahl der Tetraoxystearinsäuren,  $C_{18}H_{30}O_6$ , als Oxydationsprodukte von Linolsäuren,  $C_{18}H_{32}O_2$ , vergrößert sich ständig. Jacobson und Holmes<sup>240)</sup> wollen aus dem Samenöl der Luzerne eine Tetraoxystearinsäure mit dem hohen Schmelzpunkt 177,8° (normal 173°) und zwei oder gar drei isomere Dioxystearinsäuren, deren Schmelzpunkt um 159° herum liegt, erhalten haben. Der Befund Rolletts, daß dieselbe Linolsäure zwei isomere Linusinsäuren (Hexa-oxystearinsäuren,  $C_{18}H_{30}O_6$ ) liefern kann, fanden sie bestätigt. Von gesättigten Fettsäuren fanden sie in genanntem Öle Daturinsäure,  $C_{17}H_{34}O_2$ , und Carnaubasäure,  $C_{26}H_{48}O_2$ .

A. H. Salway<sup>241)</sup> erhielt bei der Oxydation der Linolensäure (aus Leinöl) mit Luft Acrolein, bei derjenigen der Ölsäure nicht. Um dies erklären zu können, schreibt er der Linolensäure die folgende Formel zu  $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$ . Da aber andererseits Bedford für die Linolen-

<sup>219)</sup> Z. Unters. Nahr. - u. Genußm. **32**, 499 [1916].

<sup>220)</sup> Chem.-Ztg. **40**, 147; Angew. Chem. **29**, II, 231 [1916].

<sup>221)</sup> Chem. Umschau **23**, 60; Angew. Chem. **29**, II, 402 [1916].

<sup>222)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **7**, 1054 [1915]; Angew. Chem. **29**, II, 402 [1916].

<sup>223)</sup> J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 1848; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 331.

<sup>224)</sup> Z. öff. Chem. **22**, 100; Angew. Chem. **29**, II, 371 [1916].

<sup>225)</sup> Z. öff. Chem. **22**, 130, 177; Angew. Chem. **29**, II, 403 [1916].

<sup>226)</sup> Z. öff. Chem. **22**, 273 [1916].

<sup>227)</sup> Z. öff. Chem. **22**, 181; Angew. Chem. **29**, II, 403 [1916].

<sup>228)</sup> Phar. n. R. v. **1916**, Nr. 19, 285; Angew. Chem. **29**, II, 447 [1916].

<sup>229)</sup> Apotheker-Ztg. **31**, 209; Angew. Chem. **29**, II, 402 [1916].

<sup>230)</sup> Kolloid-Z. **16**, 242 [1916].

<sup>231)</sup> J. Phys.-Chem. Ges. **148**, 393; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 892.

<sup>232)</sup> Seifenfabrikant **36**, 217; Angew. Chem. **29**, II, 266 [1916].

<sup>233)</sup> Zentralbl. f. Bakt. II, **44**, 658; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 271.

<sup>234)</sup> Arch. Pharm. **253**, 574; Angew. Chem. **29**, II, 241 [1916].

<sup>235)</sup> J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 2121; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 377.

<sup>236)</sup> Chem. Umschau **23**, 1; Angew. Chem. **29**, II, 169 [1916].

<sup>237)</sup> J. Russ. Phys.-Chem. **47**, 2124; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 377.

<sup>238)</sup> C. r. d. l'Acad. des sciences **162**, 944; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 558.

<sup>239)</sup> Angew. Chem. **29**, I, 37 [1916].

<sup>240)</sup> J. Amer. Chem. Soc. **38**, 480; Angew. Chem. **29**, II, 323 [1916].

säure die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$  einwandfrei nachgewiesen hat, so vermutet S., daß die Linolensäure des Leinöls aus 2 verschiedenen Isomeren besteht. (Das hat schon Hazura vermutet, aber Rollett hat die Nichtexistenz der Isolinolensäure nachgewiesen. D. Ref.)

Mac Arthur und Burton<sup>241)</sup> isolierten aus dem Fett des Schafhirns Clupanodonsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ . Aus dem Bromgehalt des in Äther unlöslichen Bromids schlossen sie aber, daß der Clupanodonsäure noch eine Säure  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$  beigemischt sein muß.

Mascarelli und Sanna<sup>242)</sup> untersuchten die Isomerieverhältnisse der Erucasäure (Schmelzpunkt  $33,3^\circ$ ), Brassidinsäure (Schmelzpunkt  $59-60^\circ$ ) und Isoerucasäure (Schmelzpunkt  $52-53^\circ$ ), denen sämtlich die Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$  zukommt. Die beiden letzteren müssen in ihrer Konstitution der Behensäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ , ähnlich sein, und es muß ihnen die trans-, der Erucasäure dagegen die cis-Konfiguration zukommen.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure und nachher von Wasser läßt sich bekanntlich die Ölsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , in Oxystearinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ , überführen. Grün und Janko<sup>243)</sup> haben auch die Erucasäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ , (aus Rüböl) dieser Reaktion unterworfen und eine Oxybehensäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ , erhalten, welcher die Formel  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$  zukommt, weil die Stellung der Hydroxylgruppe noch nicht sicher festgestellt ist. Sie bildet weiße, glanzlose Kryställchen vom Schmelzpunkt  $89-90^\circ$ . Bei der Vakuumdestillation liefert sie Erucasäure, die aber anstatt bei  $34^\circ$  bei  $38^\circ$  schmilzt. Bei andauerndem Erhitzen wird die Oxybehensäure weitgehend anhydriert, es bilden sich aber keine Lactone, sondern nur die bekannten Estersäuren. Unter der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure wird die Oxybehensäure zur Hälfte in Erucasäure oder Isoerucasäure zurückverwandelt, zur anderen Hälfte verestert. Das Acetylderivat des Methylesters zerfällt bei der Vakuumdestillation in Essigsäure und Isoerucasäuremethyl ester.

Den Hauptbestandteil des (destillierten) Montanwachses bildet, wie bekannt, die Montansäure,  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{COOH}$ , woraus aber der unverseifbare Anteil besteht, war bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. Grün und Ulbrich<sup>244)</sup> haben nun in schöner Arbeit nachgewiesen, daß hier das Keton der Montansäure, das Montanon,  $(\text{C}_{27}\text{H}_{55})_2\text{CO}$ , Schmelzpunkt  $59,6^\circ$ , vorliegt. Bei der Reduktion liefert es einen Alkohol, das Montanol,  $(\text{C}_{27}\text{H}_{55})_2\text{CHOH}$ , Schmelzpunkt  $59-60^\circ$ . Die Vf. vermuten, daß die Ketonisierung bei der Wachsbildung eine Rolle spielt, und daß im rohen Wachs noch mehr Ketone vorkommen, welche seither als Kohlenwasserstoffe angesprochen wurden.

M. Henze<sup>245)</sup> hat den Nachweis erbracht, daß auch Laubbäume die Abietinsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , Schmelzpunkt  $158-165^\circ$ , den Hauptbestandteil des Fichtenharzes, hervorbringen können, indem er diese Säure im Styra nachwies, der von einem platanenähnlichen Baum stammt. Außer Abietinsäure fand er die isomere  $\alpha$ -Pimarsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , Schmelzpunkt  $140-150^\circ$ . Der ersteren Säure schreibt er 2 Doppelbindungen, der letzteren nur 1 zu.

Interessante Versuche mit Schellack hat H. Wolff<sup>246)</sup> angestellt. Unter bestimmten Verhältnissen gelang es ihm, beim Verdünnen einer alkoholischen Schellacklösung mit Wasser eine lange haltbare, kolloidale Lösung zu erhalten. In der Kälte gelatiniert diese Lösung, und nach dem Trocknen ist der Schellack in Alkohol nicht mehr löslich. Er wird aber wieder alkohollöslich, wenn man ihn in Alkali löst und durch Säure wieder abscheidet.

Daß die Naphthensäuren aus dem galizischen Rohpetroleum tatsächlich eine Carboxylgruppe enthalten, haben v. Kozicki und v. Pilat<sup>247)</sup> nachgewiesen. Sie trennten die einzelnen Säuren durch fraktionierte Destillation der Methyl ester und studierten besonders eingehend die Dodekanaphthencarbonsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22} \cdot \text{COOH}$ , Siedepunkt  $272-275^\circ$  (korr.) Sie ließ sich glatt in das Chlorid, Amid, Nitril usw. überführen.

H. J. Backer<sup>118)</sup> hat von einer ganzen Anzahl von pflanzlichen Ölen das Molekulargewicht bestimmt durch Ermittlung der Gefrierpunktniedrigung der Benzollösung. Die gefundenen Werte

waren durchweg niedriger als die aus der Verseifungszahl berechneten. (Das ist begreiflich, wenn die freien Fettsäuren nicht entfernt wurden. D. Ref.) — Derselbe<sup>248)</sup> sucht die Beziehungen zwischen den wichtigsten physikalischen und chemischen Kennzahlen der Öle und Fette durch bestimmte Formeln auszudrücken.

#### Technisches.

Erfinderische Tätigkeit herrschte noch immer auf dem Gebiete der Fettgewinnung aus Abwässern. Es ließen sich patentieren W. Wurl<sup>249)</sup> ein Verfahren zur Trocknung und Geruchlosmachung der aus Abwässern abgeschiedenen Rückstände unter gleichzeitiger Gewinnung von Fett, Graf und Lindemann<sup>250)</sup> einen neuen Fettfänger und Fischer und Wehneke<sup>251)</sup> ein Verfahren zur Abscheidung von Fetten aus Abwässern.

Von besonderer Bedeutung ist heute die Raffination, da zur Margarinefabrikation eine Anzahl von Fetten und Ölen herangezogen wird, welche man früher zu Speisezwecken nicht verwendete. Glücklicherweise sind die Raffinationsmethoden seit Anfang dieses Jahrhunderts derart ausgebaut worden, daß sie allen Anforderungen gerecht werden können. Ein zweifelloses seinen Zweck erfüllendes Verfahren zur Veredelung des Leinöls beschrieb A. Weiß<sup>252)</sup>. Aus Amerika wird über ein neues Verfahren zur Raffination des Bauwollsaamenöls von Baskerville<sup>253)</sup> berichtet, das eine wesentlich höhere Ausbeute an Reinöl liefern soll als die seitherigen. Wesentlich ist, daß bei der Neutralisation der freien Fettsäuren gleichzeitig mit dem Alkali etwa 2% des Öls an einer besonders behandelten, kurzfasrigen Cellulose zugegeben werden, welche die ausfallenden Stoffe zusammenballt, so daß sie nicht mehr schleimig sind und sich in der Filterpresse leicht abscheiden lassen.

Uneinigkeit herrscht noch darüber, ob sich extrahierte Öle zu durchaus einwandfreien Speiseölen raffinieren lassen. Ein Ungenannter<sup>254)</sup> bestreitet dies; bei extrahiertem Cocosfett habe Vorreinigung mit Salz, Alaun, Tonerdesulfat, Tannin, Raffinieren mit Natronlauge, gründliches Waschen, Bleichen mit Tonsil, Desodorisieren mit Dampf im Vakuum nicht zum Ziele geführt, das Produkt sei zwar geschmacklos und so gut wie vollkommen neutral gewesen, aber der gute Geschmack und das feine Aroma des gepreßten Cocosfetts habe gefehlt. Ähnlich sei es bei Saatölen. — Demgegenüber betonte aber eine ganze Anzahl anderer Fachleute, daß diese Nachteile bei „richtiger“ Raffinierung vollkommen zu vermeiden seien. — In Marscille wurden schon seit mehreren Jahren (1914) ganz geringe Olivenölsorten, aus den Olivenpreßlingen durch heißes Wasser und nochmaliges Pressen gewonnen, auf Speiseöle verarbeitet. Die Raffination bestand in einer Beseitigung der freien Fettsäuren als Alkaliseifen, in einer Bleichung durch Fullererde und in einer schließlichen Desodorisierung mit Dampf im Vakuum bei  $31-45^\circ$ . Durch den Krieg kam diese neue Methode der Speiseölgewinnung natürlich ins Stocken.

Im übrigen kann es nicht wundernehmen, daß unter den heutigen Verhältnissen über wichtige Neuerungen auf dem Gebiete der Fettgewinnung und Fettverarbeitung nicht allzu viel zu berichten ist.

[A. 28.]

## Die Trennung des Nickels und des Kupfers mit Hilfe von Dimethylglyoxim.

Von H. GROSSMANN und J. MANNHEIM.

(Mitteilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

Das von Tschugaeff<sup>1)</sup> entdeckte Nickeldimethylglyoxim ist bekanntlich durch die umfangreichen und exakten Arbeiten von Brunck<sup>2)</sup> vor Jahren in die analytische Chemie mit großem Erfolg eingeführt worden. Die ausführliche Arbeit Bruncks über die Bestimmung des Nickels als Dimethylglyoximverbindung mit dem überaus günstigen Umrechnungsfaktor 20,31% enthält eingehende Angaben über die Trennung des Nickels von den Gliedern der Schwefelammoniumgruppe.

<sup>249)</sup> D. R. P. 286 664; Angew. Chem. 28, II, 505 [1915].

<sup>250)</sup> D. R. P. 287 432.

<sup>251)</sup> D. R. P. 291 294.

<sup>252)</sup> Seifenfabrikant 36, 601, 617 [1916].

<sup>253)</sup> V. St. A.-Pat. Nr. 1 105 743/44, 1 114 095, 1 130 698; Angew. Chem. 29, II, 324 [1916].

<sup>254)</sup> Seifensieder-Ztg. 43, 902 [1916].

<sup>1)</sup> Ber. 38, 2520 [1905].

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 20, 834-844 [1907].

<sup>241)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 38, 1375 [1916].

<sup>242)</sup> Gazz. chim. ital. 45, II, 208 335; Chem. Zentralbl. 1916, I, 143, 555.

<sup>243)</sup> Chem. Umschau 23, 15; Angew. Chem. 29, II, 297 [1916].

<sup>244)</sup> Chem. Umschau 23, 57; Angew. Chem. 29, II, 371 [1916].

<sup>245)</sup> Ber. 49, 1622; Angew. Chem. 29, II, 487 [1916].

<sup>246)</sup> Chem. Umschau 23, 92; Angew. Chem. 29, II, 487 [1916].

<sup>247)</sup> Petroleum 11, 310; Angew. Chem. 29, II, 175 [1916].

<sup>248)</sup> Chem. Weekblad 13, 954; Chem. Zentralbl. 1916, II, 703.