

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 Isolinosäure nachgewiesen. D. Ref.)

Mac Arthur und Burton²⁴¹) 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 $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$ beigemischt sein muß.

Mascarelli und Sanna²⁴²) untersuchten die Isomerieverhältnisse der Erucasäure (Schmelzpunkt 33,3°), Brassidinsäure (Schmelzpunkt 59—60°) und Isoerucasäure (Schmelzpunkt 52—53°), 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, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3$, überführen. Grün und Janko²⁴³) haben auch die Erucasäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, (aus Rüböl) dieser Reaktion unterworfen und eine Oxybehensäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_3$, erhalten, welcher die Formel $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$ zukommt, weil die Stellung der Hydroxylgruppe noch nicht sicher festgestellt ist. Sie bildet weiße, glanzlose Kryställchen vom Schmelzpunkt 89—90°. Bei der Vakuumdestillation liefert sie Erucasäure, die aber anstatt bei 34° bei 38° 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 Methylrestes zerfällt bei der Vakuumdestillation in Essigsäure und Isoerucasäuremethylrest.

Den Hauptbestandteil des (destillierten) Montanwachses bildet, wie bekannt, die Montansäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{COOH}$, woraus aber der unverseifbare Anteil besteht, war bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. Grün und Ulbrich²⁴⁴) haben nun in schöner Arbeit nachgewiesen, daß hier das Keton der Montansäure, das Montanon, $(\text{C}_{27}\text{H}_{54})_2\text{CO}$, Schmelzpunkt 59,6°, vorliegt. Bei der Reduktion liefert es einen Alkohol, das Montanol, $(\text{C}_{27}\text{H}_{54})_2\text{CHOH}$ Schmelzpunkt 59—60°. 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. Henze²⁴⁵) hat den Nachweis erbracht, daß auch Laubbäume die Abietinsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Schmelzpunkt 158—165°, 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 α -Pimarsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Schmelzpunkt 140—150°. Der ersteren Säure schreibt er 2 Doppelbindungen, der letzteren nur 1 zu.

Interessante Versuche mit Schellack hat H. Wolff²⁴⁶) 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. Pila²⁴⁷) 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° (korr.) Sie ließ sich glatt in das Chlorid, Amid, Nitril usw. überführen.

H. J. Backer¹¹⁸) hat von einer ganzen Anzahl von pflanzlichen Ölen das Molekulargewicht bestimmt durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung 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.) — Derselbe²⁴⁸) 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. Wurl²⁴⁹) ein Verfahren zur Trocknung und Geruchlosmachung der aus Abwässern abgeschiedenen Rückstände unter gleichzeitiger Gewinnung von Fett, Graf und Lindemann²⁵⁰) einen neuen Fettfänger und Fischer und Wehneke²⁵¹) 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. Weiß²⁵²). Aus Amerika wird über ein neues Verfahren zur Raffination des Bauwollsaamenöls von Baskerville²⁵³) 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 Ungenannter²⁵⁴) 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 Cocosfettes 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°. 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 Tschugaeff¹) entdeckte Nickeldimethylglyoxim ist bekanntlich durch die umfangreichen und exakten Arbeiten von Brunck²) 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.

²⁴¹) D. R. P. 286 664; Angew. Chem. 28, II, 505 [1915].

²⁴²) D. R. P. 287 432.

²⁴³) D. R. P. 291 294.

²⁴⁴) Seifenfabrikant 36, 601, 617 [1916].

²⁴⁵) V. St. A.-Pat. Nr. 1 105 743/44, 1 114 095, 1 130 698; Angew. Chem. 29, II, 324 [1916].

²⁴⁶) Seifensieder-Ztg. 43, 902 [1916].

¹) Ber. 38, 2520 [1905].

²) Angew. Chem. 20, 834—844 [1907].

²⁴¹) J. Amer. Chem. Soc. 38, 1375 [1916].

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

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

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

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

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

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

²⁴⁸) Chem. Weekblad 13, 954; Chem. Zentralbl. 1916, II, 703.

Anlässlich von Versuchen über eine Trennungsmethode des Nickels und Kupfers, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, haben wir uns nun auch mit dem Nickeldimethylglyoxim beschäftigt und die Angaben Tschugaeffs über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung noch einmal geprüft. Die meisten Angaben dieses Forschers konnten wir auch bestätigen, nur seine Mitteilungen über das Verhalten von alkalischen Laugen und Ammoniak erwiesen sich bei der Nachprüfung nicht als zutreffend. Eine Lösung von Natronlauge löste nämlich im Gegensatz zu den Angaben Tschugaeffs das Nickeldimethylglyoxim leicht mit gelber Farbe, so daß bei Gegenwart von viel Laugen eine analytische Bestimmung des Nickels nicht in Frage kommen kann. Auch größere Mengen von Ammoniak beeinflussen die Vollständigkeit der Fällung in ungünstiger Weise, was bei der Ausführung von Analysen nach dieser Methode stets zu berücksichtigen ist. Lösend wirkt ferner auch Cyankalium, ein Beweis dafür, daß die Komplexbildung des Nickelcyanions weit größer ist als die des in Wasser ja praktisch unlöslichen inneren Komplexsalzes Nickeldimethylglyoxim.

Gegen Kupfersalze verhält sich das Dimethylglyoxim etwas anders als gegen Nickelsalze. In schwach ammoniakalischer Lösung entsteht ein grüner Niederschlag, der aber in überschüssigem Ammoniak weit leichter als die Nickelverbindung löslich ist. Dieses Verhalten ließ es von vornherein höchst unwahrscheinlich erscheinen, daß eine Trennung des Kupfers von Nickel sich in schwach ammoniakalischer Lösung werde ausführen lassen. In der Tat ergaben sich stets zu hohe Nickelwerte, da auch bei Gegenwart von Ammoniak in Mengen, die bei reinen Kupfersalzen bereits eine lösende Wirkung ausgeübt hatten, Kupfer mitgerissen wurde.

Weit brauchbarer erwies sich dagegen auch hier wieder einmal die Weinsäure. Versetzt man eine Lösung von Kupfer- und Nickelsalzen mit genügend Seignettesalz, um das vorhandene Kupfer in alkalischer Lösung zu halten, und fällt dann mit einer 1% igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim und Ammoniak in der üblichen Weise, so fällt das Nickel praktisch vollständig aus, während der weitaus größte Teil des Kupfers gelöst bleibt. Da der voluminöse Nickelniederschlag aber stets noch etwas mechanisch mitgerissenes Kupfer enthält, so wiederholt man zweckmäßig die Fällung, indem man den abfiltrierten Niederschlag auf dem Filter mit heißer verdünnter Salzsäure löst und die Lösung nach Zusatz von Seignettesalz und Dimethylglyoxim noch einmal mit Ammoniak im geringen Überschuß versetzt. Diese keineswegs sehr zeitraubende doppelte Fällung gestattet dann aber auch mit Sicherheit eine vollständige Trennung des Kupfers vom Nickel. Einer Abscheidung des Kupfers als Sulfid im Filtrat steht hiernach natürlich nichts im Wege.

Die bei den Trennungen verwendete reine CuSO_4 -Lösung ergab bei der elektrolytischen Einstellung in 10 ccm einen Gehalt von 0,0628 g Cu. In der reinen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung wurden durch Dimethylglyoxim 0,0581 g Ni in 10 ccm festgestellt. Die Trennungen ergaben folgende Resultate:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ccm	Ni Dimethylglyoxim			CuSO_4 ccm	Cu Dimethylglyoxim			Zusätze	
	g	gefunden	berechnet		g	gefunden	berechnet		
10	0,2858	0,0580	0,0581	10			0,0628	0,7	1 g Weinsäure
10	0,2848	0,0578	0,0581	10			0,0628	0,7	2 g Seignettesalz
10	0,2864	0,0582	0,0581	10			0,0628	0,7	2 g Seignettesalz
10	0,2830	0,0575	0,0581	30	0,2358	0,1883	0,1884	1	6 g Seignettesalz

Bei der Kupfer-Nickeltrennung kann übrigens auch die Dimethylglyoxim- mit der Dicyandiamidmethode³⁾ zweckmäßig vereinigt werden; man fällt in einer Probe der zu analysierenden Lösung Cu + Ni zusammen mit Dicyandiamid, bestimmt in einer zweiten den Gehalt an Nickel mittels Dimethylglyoxims und erhält den Kupferwert nach erfolgter Umrechnung durch Subtraktion. Bei dieser Analyse wurden die vorher angegebenen Cu- und Ni-Lösungen verwendet.

Angewendet: 10 ccm CuSO_4 + 10 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Erhalten: I. 0,2864 g Ni-Dimethylglyoxim, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$
= 0,2583 g Ni-Dicyandiamid, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)$
= 0,0582 Ni
II. 0,5220 g Cu- + Ni-Dicyandiamid
= 0,2583 g Ni-Dicyandiamid
0,2637 g Cu-Dicyandiamid, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)$
= 0,0631 g Cu.

[A. 46.]

Zuschriften an die Redaktion.

Zum Bericht von Fahrion über die Fettanalyse und Fettchemie im Kriegsjahre 1916.

In Nr. 37 dieser Zeitschrift (Angew. Chem. 30, I, 127 [1917]) findet sich ein Jahresbericht über die „Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1916“ von Dr. W. Fahrion, der eine erhebliche Unrichtigkeit enthält. Es heißt dort wörtlich unter „Flüssige Fettsäuren“: „Anstatt die festen und flüssigen Fettsäuren gehärteter Öle nach Varrentrapp zu trennen, kann man nach Normann und Hugel (Chem. Umschau 23, 131 [1916]) auch in der Weise verfahren, daß man die Fettsäuren aus 50—100 g Fett nacheinander aus 500, 200 und 10 ccm 90% igen Alkohols kristallisiert.“

Schon die weiteren Ausführungen des Referenten lassen erkennen, daß Normann und Hugel gar nicht beabsichtigten, die flüssigen von den festen Fettsäuren zu trennen, sondern daß sie eine fraktionierte Krystallisation der gemischten festen Fettsäuren vornahmen, um auf diese Weise deren Trennung zu erreichen. Fahrion nennt denn auch in seinem Referat nur Gemische aus: Stearinsäure - Palmitinsäure, Stearinsäure - Arachinsäure, Stearinsäure - Behensäure, Arachinsäure - Behensäure. Ein Blick in die in der „Chemischen Umschau“ an der genannten Stelle veröffentlichten Arbeit zeigt in der Tat, daß von Normann und Hugel nur die Trennung von Gemischen fester Fettsäuren beabsichtigt war.

Dr. C. Niegemann.

Herr Dr. Niegemann ist im Irrtum. Es scheint ihm unbekannt zu sein, daß die flüssigen Fettsäuren in Alkohol viel leichter löslich sind als die festen und daß sie vor allen Dingen beim Abkühlen der alkoholischen Lösung nicht auskristallisieren, so daß sie sich tatsächlich durch öfteres Umlösen aus Alkohol von den festen Fettsäuren trennen lassen. So hat Mulderschon vor 50 Jahren die festen Fettsäuren des Leinöls isoliert, wie Herr Dr. Niegemann in dessen Buche nachlesen kann. Für gehärtete Fette empfiehlt sich die Methode aus dem Grunde ganz besonders, weil durch die Härtung die Menge der flüssigen Fettsäuren stark reduziert wurde. Wenn Herr Dr. Niegemann den „einen Blick“, den er in die Arbeit von Normann und Hugel geworfen hat, etwas mehr in die Mitte geleitet hätte, so hätte er folgende Stelle gefunden: „Die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren nach der Bleisalzmethode, welche bei der Anwendung größerer Fettmengen un bequem ist, kann man umgehen wie folgt:“ und dann wird eben die oben erwähnte Alkoholmethode beschrieben. Natürlich kann diese Methode dann weiterhin auch zur Trennung der festen Fettsäuren unter sich dienen, weil deren Löslichkeit in Alkohol mit steigendem Molekulargewicht abnimmt.

Feuerbach-Stuttgart, 18./5. 1917.

Dr. W. Fahrion.

³⁾ H. Grossmann und B. Schück, Angew. Chem. 20, 1642 [1904].