

daß die Theorie der Pufferung noch nicht genügend ausgearbeitet ist.

Die Pufferung wird bekanntlich mathematisch als der Differentialquotient von  $P_H$  nach der zugesetzten Säure (oder Lauge) ausgedrückt, und zwar streng genommen als partieller Differentialquotient bei einem bestimmten  $P_H$ . Die meisten Autoren<sup>5)</sup> bevorzugen die graphische Darstellung in Form von Titrationskurven, wobei der Tangenswert in einem bestimmten Punkt der Pufferung in diesem Punkt entspricht. Van Laer<sup>6)</sup> konstruiert die Kurve so, daß als Ordinate der Wert  $\pi$  selbst auftritt. Dieses Verfahren erscheint zweckmäßiger, weil man so manchmal charakteristische Maxima und Minima erhält. Das Verhältnis einer Titrationskurve ( $P_H$ , Lauge) zur Pufferungskurve ( $\pi$ ,  $p_H$ ) entspricht etwa dem Verhältnis einer Abkühlungskurve (Temperatur, Zeit) zu einer solchen, bei welcher die Abkühlungsgeschwindigkeit als Ordinate gezeichnet wird.

Alle diese Kurven haben aber zur Voraussetzung, daß durch Zufügung der Säure (oder Lauge) diese chemisch auf das System nicht einwirkt. Die Berechnung von Michaelis<sup>7)</sup> für das Optimum der Pufferung stützt sich stets auf das System, schwache Säure + Alkalialz dieser Säure, unter Zugrundelegung der bekannten Dissoziationskonstanten; d. h. die Zufügung einer Säure bedeutet nichts anderes als  $H^+$ -Ionen in bekannter Menge in die Lösung zu bringen. Es ist aber mehr als fraglich, ob man die gleiche Voraussetzung bei den undefinierten organischen Stoffgemischen machen darf, wie sie in der Natur vorkommen und deren Pufferung zu untersuchen, Gegenstand der Untersuchung sein soll.

Fügt man etwa zu Eiweiß eine gewisse Säuremenge, so ist die Wirkung des Säurezusatzes nicht ausschließlich darauf beschränkt,  $H^+$ -Ionen in die Lösung gelangen zu lassen, es findet gleichzeitig eine chemische Einwirkung statt, die als „Abbau“ bezeichnet wird. Die ebene Titrationskurve geht also in ein dreidimensionales Gebilde über, wobei die dritte Variable einen Ausdruck für die chemische Einwirkung vorstellt und von Säure zu Säure verschieden ist. Die Abbauprodukte und ihre

<sup>5)</sup> Um nur einige zu nennen: Emständer, Lüers, Täufel, und Windisch.

<sup>6)</sup> Petit Journ. du Brasseur 1926.

<sup>7)</sup> L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration 1914.

Dissoziationskonstanten sind natürlich unbekannt, und es ist auch vorläufig hoffnungslos, von der rein chemischen Untersuchung Aufklärung zu erwarten.

Könnte es aber nicht möglich sein, sich gerade die Verschiedenheit der Pufferungskurven eines und desselben Stoffes oder Stoffgemisches nutzbar zu machen, um zu einer Charakterisierung dieses Stoffes zu gelangen, ähnlich wie die Charakterisierung durch kolloid-chemische Methoden (Goldzahl, Umschlagzahl, Eisenzahl usw.) zum Teil gelungen ist?

Es scheint dabei von großer Bedeutung zu sein, daß die stofflichen Träger des organischen Lebens, deren Pufferwirkung eine notwendige Bedingung für das Zustandekommen der Lebensvorgänge ist, durchwegs in kolloider Form anzutreffen sind, wengleich nicht alle organischen Kolloide puffernde Eigenschaften aufweisen. Zum Beispiel puffern weder Stärke noch Dextrine. Umgekehrt ist auch die Eigenschaft der Pufferung nicht notwendigerweise an die kolloide Natur des Substrates gebunden, wie das System schwache Säure-Säuresalz beweist.

Offenbar ist es die Vereinigung beider Eigenschaften, der Pufferung und des kolloiden Zustandes, die jene Stoffe und Stoffgemische befähigen, zu Trägern des organischen Lebens zu werden, jene Stoffe, für welche wir eigentlich nur Verlegenheitsnamen wie Eiweiß, Pektine usw. haben, und deren Natur zu erfassen, größere Schwierigkeiten bereitet als irgendein anderes chemisches Gebiet.

Die vorliegende Arbeit möge daher ausklingen in eine Problemstellung und gleichzeitig in einen Appell an die Wissenschaft, zur Lösung dieses Problems beizutragen: Die Beziehungen zwischen kolloider Beschaffenheit und Pufferung festzustellen und auf Grund dieser Beziehungen und unter Berücksichtigung der chemischen Einwirkung von Säure und Lauge auf die zu untersuchenden Stoffe eine einwandfreie Messung von  $\pi$  zu ermöglichen, die die feineren Unterschiede der komplizierten Stoffgemenge zu erkennen gestattet. — Ohne Zweifel haben die Messungen von  $\pi$  auch nach den jetzt üblichen, wie man zugeben wird, recht groben Methoden beachtenswerte und praktisch verwendbare Resultate gezeitigt; aber der weitere Fortschritt hat eine auf einer umfassenden theoretischen Grundlage sich aufbauenden Messungsmethode zur notwendigen Voraussetzung.

[A. 140.]

## Darstellung von Erucasäure aus Rüböl.

Von K. TÄUDEL und CL. BAUSCHINGER.

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 24. Dez. 1927.)

Gelegentlich von Untersuchungen über die im Rüböl enthaltenen Fettsäuren sowie über die an seinem Aufbau beteiligten Glyceride, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird<sup>1)</sup>, machte sich die Beschaffung größerer Mengen reiner Erucasäure zum Zwecke des Studiums ihrer Eigenschaften notwendig. Als Ausgangsmaterial kam das Rüböl<sup>2)</sup> selbst in Betracht, dessen Fettsäuren zu über 40% aus Erucasäure bestehen.

Zur Abscheidung der reinen Erucasäure aus dem Rüböl sind verschiedene Wege vorgeschlagen worden.

<sup>1)</sup> Vgl. Cl. Bauschinger, Beiträge zur Kenntnis des Rüböls und seiner Glyceride, Dissertation München 1927.

<sup>2)</sup> J. J. Sudborough, H. E. Watson u. P. R. Ayayar fanden in den Fettsäuren eines Rüböles indischer Herkunft 57,2% Erucasäure (Journ. Indian Inst. Science 9a, II, 25—70 [1926]).

Bei der kritischen Durchsicht der bisher angewandten Methoden kommen jedoch D. Holde und C. Wilke<sup>3)</sup> zu dem Ergebnis, daß dabei Präparate erzielt werden, die meist geringe Mengen der gleichzeitig im Rüböl vorhandenen gesättigten festen Fettsäuren enthalten. Nach ihren Untersuchungen führt auch die von A. Grün und J. Jankó<sup>4)</sup> angegebene Darstellung durch fraktionierte Destillation der Methylester der Rübelfettsäuren im Vakuum zu einer Erucasäure, deren Reinheit nicht allen Anforderungen entspricht. Man erhält dabei zwar Präparate, deren Schmelzpunkt und deren Molekulargewicht verhältnismäßig gut auf die Werte der reinen Säure passen, deren Jodzahlen aber bis zu einigen Ein-

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 35, 105, 187, 289 [1922].

<sup>4)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 23, 15 [1916].

heiten unter dem theoretischen Wert von 75,05 liegen können. Es gelang, aus den nach diesem Verfahren gewonnenen Produkten noch feste gesättigte Fettsäuren abzuscheiden. Als gangbaren Weg zur Gewinnung der reinen Säure geben schließlich D. Holde und C. Wilke an, eine durch fraktionierte Kristallisation aus der alkoholischen Lösung der Rübölfeftsäuren dargestellte Erucasäure durch fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat in der von H. Meyer und R. Beer<sup>1)</sup> angegebenen Art weiter zu reinigen; auf diese Weise wurde eine Erucasäure von der fast theoretischen Jodzahl 74,3 erhalten, auch Schmelzpunkt und Molekulargewicht stimmten sehr befriedigend. Da jedoch dieses Verfahren relativ langwierig ist und die Ausbeuten in bezug auf die im Rüböl enthaltene Menge Erucasäure verhältnismäßig gering sind, wurde versucht, auf einem anderen Wege zum Ziele zu kommen.

Die Schwierigkeit der fällungsanalytischen Abtrennung der Erucasäure sowohl von den festen gesättigten als auch von den ungesättigten flüssigen Fettsäuren des Rüböls liegt vor allem darin, daß erstere als eine bei Zimmertemperatur feste ungesättigte Fettsäure hinsichtlich der Löslichkeit ihrer Salze eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Stoffklassen einnimmt. Eine quantitative Abscheidung der Erucasäure auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten, z. B. der Magnesium- oder der Bleisalze, dürfte daher nach den bisherigen Erfahrungen nicht möglich sein. Dies lehren insbesondere die von A. W. Thomas und Chai Lau Ju<sup>2)</sup> sowie von A. W. Thomas und M. Mattikow<sup>3)</sup> angestellten Löslichkeitsversuche. Hierzu kommt, daß die Fällung der Erucasäure aus alkoholischer Lösung mittels Magnesiumacetat durch die Gegenwart flüssiger ungesättigter Säuren beeinträchtigt wird. Unter Innenhaltung gleicher Versuchsbedingungen wurden bei Untersuchungen in dieser Richtung z. B. bei einem Mischungsverhältnis von Ölsäure : Erucasäure gleich 19,6 : 80,4 insgesamt 27% Erucasäure, bei einem solchen von 65,3 : 34,7 aber etwa 50% in Lösung gehalten.

Im einzelnen unterrichtet über das Verhalten der Rübölfeftsäuren auch der nachstehend beschriebene Versuch. 40,89 g der in üblicher Weise aus 45 g Rüböl abgeschiedenen Gesamtfeftsäuren wurden in 200 ccm 96%igem Alkohol gelöst. Die Abscheidung der Bleisäuren erfolgte in siedend heißer Lösung mit einer heißen Auflösung von 0,255 g Bleiacetat in ebenfalls 200 ccm Alkohol. Die angewandte Menge Bleiacetat, die zur Fällung von 1% der Gesamtfeftsäuren hinreichen sollte, wurde aus deren mittlerem Molekulargewicht von 304,6 berechnet. Der über Nacht bei etwa 5° C ausgefallene Niederschlag von Bleisalzen wurde abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure zerlegt. Nach dem Trocknen der Fettsäuren in ätherischer Lösung mit geschmolzenem Natriumsulfat wurden sie aus Äther umkristallisiert. In gleicher Weise wurde die Fällung der alkoholischen Lösung der Gesamtfeftsäuren nacheinander mit je 0,255 g Bleiacetat dreimal wiederholt. Mengen und Schmelzpunkte der auf diese Art erhaltenen vier Fraktionen sind in der nachstehenden Zusammenstellung aufgeführt.

Es geht daraus hervor, daß in der ersten Fällung fast ausschließlich die Bleisalze hochschmelzender Fettsäuren abgeschieden worden sind, in der zweiten aber schon erhebliche Mengen einer niedriger schmelzenden Fettsäure mit ausfallen, die nach dem Schmelzpunkt der

Kristalle aus der Mutterlauge zu schließen Erucasäure sein dürfte. Dies zeigt insbesondere die Jodzahl der Fettsäuren der IV. Fällung, die zu 73,4 gefunden wurde.

Fällung	Menge der Fettsäuren g	Lösungsmittel beim Unikristall.	Temperatur beim Umkristall. °C	Schmelzpunkt der Kristalle °C		Schmelzpunkt der Kristalle aus der Mutterlauge °C
				5	6	
1	2	3	4	5	6	
I	0,43	Äther	10	71,0	69,5	
II	0,45	"	5	63,5	33,0	
III	0,45	"	0	34,0	33,0	
IV	0,50	"	-10	33,5	33,5	

Auf der Grundlage dieser Feststellungen war der Weg zur präparativen Abscheidung der Erucasäure vorgezeichnet. Die Rübölfeftsäuren werden zunächst in der von E. Twitchell<sup>4)</sup> angegebenen Weise mit soviel Bleiacetat versetzt, als zur Fällung von etwa 4% der Gesamtfeftsäuren<sup>5)</sup> notwendig ist. Dabei fallen die gesamten festen gesättigten Fettsäuren einschließlich geringer Mengen Erucasäure als Bleisalze aus. Aus der hinterbleibenden alkoholischen Lösung, deren Alkoholgehalt zur Vermeidung der Mitfällung von Salzen anderer ungesättigter Fettsäuren nicht zu niedrig sein darf, wird durch Zugabe von Magnesiumacetat im Überschuß die Erucasäure ausgefällt. Im Filtrat hinterbleibt neben den anderen ungesättigten Fettsäuren noch etwas Erucasäure.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens wurden jeweils aus 25 g Rüböl etwa 13 bis 14 g rohes, schwach gelb gefärbtes Magnesiumerucat gewonnen. Durch Umkristallisieren der daraus in Freiheit gesetzten Erucasäure aus gesättigter alkoholischer Lösung fiel die Säure in rein weißen, seidenglänzenden Nadeln aus. Die Menge der nach diesem Verfahren aus Rüböl gewonnenen reinen Erucasäure betrug etwa 7 bis 8 g, entsprechend rund 30% des angewandten Rüböls.

#### Experimenteller Teil.

##### 1. Abscheidung der gesättigten festen Fettsäuren des Rüböls.

25 g kalt gepresstes, nicht raffiniertes Rüböl deutscher Herkunft (Verseifungszahl 176,9; Jodzahl 100,3) werden, wie üblich, in der Hitze verseift. Nach der Verseifung treibt man unter Durchleiten von Kohlendioxyd den Alkohol ab. Die Alkaliseifen werden mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Äther aufgenommen. Die Fettsäurelösung wird mit Wasser gewaschen und dann mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert den Äther unter Durchleiten von Kohlendioxyd ab.

Die auf diese Weise gewonnenen trockenen Fettsäuren (23 bis 24 g) löst man in 200 ccm 96%igem Alkohol und fällt heiß mit einer Lösung von 0,4 bis 0,5 g Bleiacetat und 200 ccm 96%igem Alkohol. Der freie Raum des Glases wird mit Kohlendioxyd gefüllt. Man läßt bei 10° bis 15° C gut verschlossen über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle, deren Jodzahl zwischen 61 und 65 schwankt, werden abgesaugt; das Filtrat dient zur Gewinnung der Erucasäure.

##### 2. Abscheidung der Erucasäure.

Das von den gesättigten Fettsäuren befreite alkoholische Filtrat der Rübölfeftsäuren wird unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit  $\frac{1}{2}$  nor-

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 33, 311, 326 [1912].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 113 [1923].

<sup>3)</sup> Ebenda 48, 968 [1926].

<sup>4)</sup> Journ. Ind. and Eng. Chem. 13, 808 [1921].

<sup>5)</sup> Mehr als 4% feste gesättigte Fettsäuren dürften im allgemeinen nicht in den Rübölfeftsäuren enthalten sein; andernfalls wäre die Menge Bleiacetat entsprechend zu erhöhen.

maler wäßriger Kalilauge bis zur schwachen Rottfärbung versetzt. Hierzu sind etwa 150 ccm Lauge erforderlich. Man setzt zur Seifenlösung weiterhin soviel warmes destilliertes Wasser zu, bis insgesamt einschließlich des Wassers vom Laugenzusatz 200 ccm Wasser zugegeben sind. Die Fällung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur mit einer klaren Lösung von 65 g Magnesiumacetat in 100 ccm Wasser und 200 ccm 96%igem Alkohol. Man vereinigt die beiden Lösungen, indem man die Magnesiumacetatlösung aus einem Scheidetrichter in dünnem Strahl innerhalb 15 bis 20 Minuten zufließen lässt. Während der Fällung ist dauernd zu rühren, damit sich das ausfallende Magnesiumerucat nicht an den Wandungen des Glases ansetzt. Der Niederschlag soll in Flocken frei schweben; es darf nicht zur Klumpen- oder Schmierenbildung kommen. Die Reaktionsflüssigkeit lässt man nach öfterem Umrühren bei etwa 15° C über Nacht gut verschlossen stehen. Der Niederschlag wird abgenutscht und drei- bis viermal mit je 50 ccm 80%igem Alkohol gewaschen. 25 g Rüböl ergaben etwa 13 bis 14 g rohes, schwach gelbliches Magnesiumerucat. Die daraus

in Freiheit gesetzte, mit flüssigen Fettsäuren verunreinigte Erucasäure wurde bei mehrmaligem Umkristallisieren aus alkoholischer Lösung in rein weißen, seiden glänzenden Kristallen erhalten; Ausbeute etwa 7 bis 8 g. Schmelzpunkt: 33,8 bis 34,1° C.

Molekulargewicht: Gefunden 337,8; berechnet 338,3. 0,6026 g Erucasäure verbrauchen 0,1002 g Kalilauge. Molekulargewicht 337,4.

1,3950 g Erucasäure verbrauchen 0,2315 g Kalilauge. Molekulargewicht 338,2.

Jodzahl<sup>10)</sup>: Gefunden 74,9; berechnet 75,05. 0,2550 g Erucasäure verbrauchen 0,1917 g Jod. Jodzahl 75,2.

0,4735 g Erucasäure verbrauchen 0,3528 g Jod. Jodzahl 74,5. [A. 152.]

<sup>10)</sup> Ausgeführt nach der von S. Schmidt-Nielsen und A. W. Owe verfeinerten A. v. Hübschen Methode der Jodzahlbestimmung. Vgl. S. Schmidt-Nielsen und A. W. Owe, Die Bestimmung der Jodzahl. Verlag J. Dybwad, Christiania 1923.

## Über den Stil in den deutschen chemischen Zeitschriften.

Von Prof. Dr. EDMUND O. VON LIPPmann, Halle a. d. S.

### VI. Fortsetzung.

(Eingeg. 3. Januar 1928.)

Seit Niederschrift von Nr. V, genau vor Jahresfrist, hat sich die allgemeine Aufmerksamkeit dem behandelten Gegenstande in sichtlich erhöhtem Maße zugewandt, was als sehr erfreulich zu bezeichnen ist, denn nur hierdurch wird allmählich ein Fortschritt herbeizuführen sein; von den verschiedensten Seiten empfing ich eine große Zahl von Beiträgen, deren bezeichnendste nachstehend in gewohnter Weise wiedergegeben seien, ohne Nennung von Namen und Zeitschriften, da auch die Einsender durchweg keine Bloßstellung von Personen wünschen, sondern eine Bekämpfung der Sache. Die Abteilung II hätte mit Leichtigkeit vervielfacht werden können, denn, so bedauerlich es klingt, diese Art von Fehlern ist die am weitesten verbreitete!

#### I. Unleserliche Wortung beuer („Ersparnis“ von Bindestrichen).

1. Photostromelektronengeschwindigkeitskurve.
2. Eiseneinkristallanfangspermeabilität.
3. Sauresahnebakteriennmilchsäuregärung.
4. Spektrumstermhypereinflussstruktur.
5. Metallträgerkatalysatorenaktivität.
6. Quantenzahlunganzahligkeit.
7. Wassermannantigenherstellung.
8. Arsenelektrogrutzeitapparat.
9. Naßwegkohlenstoffbestimmung.
10. Acidomischsalze.
11. Diesterreaktion (= des Di-Esters).
12. Hochtontone (= viel Tonerde enthaltende).
13. Einsatzreferat (= in einem Satze).
14. Schauschadbild (= Abbildung des Schadens).

#### II. Falsche Verbindungen von Ein- und Mehrzahl; grobe grammatische Fehler.

1. Eine Energieabnahme, die eine Massenabnahme zur Folge haben.
2. Der freien Säure sind Formel I gegeben.
3. Diese Abscheidung findet seine Erklärung darin, . . .
4. Die Verbindung wird jetzt auf seine Wirksamkeit geprüft.
5. Produkte, die beim Erhitzen und Destillation entstehen.
6. Die Ausbeuten waren mäßig, das Verfahren zu verlustreich.
7. Reinigung des lipatischen und des diastatischen Enzyms waren schwierig.

8. Es wird geeicht und die Werte ungerechnet.
9. Hier kann die Stärke und einige Cellulosen zugefügt werden.
10. Die Nsche Formel hat noch immer seine Gültigkeit.
11. Erwähnt sei noch die beiden Umsetzungen.
12. Die Blätter werden extrahiert und die Lösung geprüft.
13. Indem sich 2 Atome Cl addiert und zugleich Br durch Cl verdrängt wird . . .
14. Die Röhren werden eingeschaltet und zwei Stunden Wasserdampf durchgeleitet.

#### III. Falsche und absonderliche Wortbildungen.

1. Ein Abführmittel für die Lösung erübrigt sich, das vorhandene Rohr genügt.
2. Der nascierte Wasserstoff und das sauerbasiache Gleichgewicht sind zu beachten.
3. Wir fanden einen milchgerinnenden Bazillus (= der gerinnen macht).
4. Diese Brechungindexen beweisen . . .
5. Wir prüften auch inkohlte Pflanzenreste.
6. Die Vorrichtung kann auch zur Salzekaltlösung dienen.
7. Zur Dichtung nahmen wir frisches Hahnenfett (sic!).
8. Es handelt sich um offenbar reverse Körper, um Reversstoffe (= durch Reversion entstanden).
9. Bei der sauren Zuendedestillation erhält man . . .
10. Es tritt saure Totenstarre des Muskels ein.
11. Diese Mikroben bilden Reagine, . . . in den Organen Nierengesunder fehlen sie.
12. Unsere Versuche waren nicht versauert, die pH-Zahl richtig.
13. Das Kolloid wurde in der sauren Seite ausgeflockt.
14. Dies genügt zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes.
15. Der Lichtstrahl wird in der Außenschicht abgequetscht.
16. Dem Atom wird durch einen Boxhieb sein Elektron abgehauen.
17. Unter saurer Hydratation verändern sich die hochgliedrigen Ringe (= vielgliedrigen).
18. Eine lebende Schleimgärung von Leuconostoc.
19. Der Ölgehalt der Frucht ist stark ätherisch (= sie enthält viel ätherisches Öl).
20. Die beiden bei den Zerknallen verunfallten (!) Chemiker . . .
21. Rühmlich ist die gute Verträglichkeit des Mittels.
22. Anders aber wirkt es bei perosiger (sic!!) Zuführung.
23. Der hochkomolierte Zustand, . . . als Ursache der Admassierung.