dieser beiden Endglieder gewisse plutonische Gesteine hervorgingen, welche in ihren mineralogischen Charakteren so sehr von den vulkanischen Gesteinen verschieden, dennoch mit diesen in ihrer Durchschnittszusammensetzung vollkommen übereinstimmen.

VII. Ueber die Butter; von W. Heintz.

Die erste gründliche Untersuchung der Butter rührt bekanntlich von Chevreul ¹⁾ her. Dieser fand darin eine ziemlich große Reihe verschiedener, Glycerin enthaltender Fette, von denen einige neben Glycerin bei der Verseifung mit dem Wasserdampfe flüchtige, einige damit nicht flüchtige Säuren liefern. Er fand nämlich in den Verseifungsproducten der Butter drei verschiedene flüchtige Säuren, die er *acide butirique*, *acide caproïque* und *acide caprique* nannte. Erstere nennen wir jetzt noch Buttersäure, die zweite Capronsäure und die dritte Caprinsäure. Die nicht mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren, welche er in jenen Verseifungsproducten entdeckte, waren, bei gewöhnlicher Temperatur, theils flüssig, theils fest. Die flüssige Säure hielt Chevreul für Oelsäure, die feste für ein Gemenge von Margarinsäure und Stearinsäure ²⁾. Aus Chevreul's Untersuchung durfte man schließen, daß die Butter aus sechs verschiedenen Fetten bestehe, dem Butyrin, Capronin, Caprin, Margarin, Stearin und Olein, welche bei der Verseifung in jene sechs Säuren einerseits und in Glycerin andererseits zerfallen müssen. Außerdem beobachtete er darin Spuren eines gelben, färbenden und eines aromatischen Princips ³⁾.

1) *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Paris 1823, p. 115 — 149, 192 — 194, 215 — 235 und 270 — 282. *

2) p. 279. *

3) p. 278. *

Die Arbeiten über die Natur der Butter, welche später ausgeführt worden sind, haben die Ansichten, welche man darüber durch Chevreul erhalten hatte, etwas modificirt. Die Untersuchung von Lerch ¹⁾, welche sich nur auf die daraus entstehenden flüchtigen Säuren beschränkt, lehrte uns noch eine vierte flüchtige Säure kennen, die Caprylsäure, welche Chevreul's Aufmerksamkeit entgangen war, so daß wir also jetzt die Existenz von vier Glycerinfetten in der Butter annehmen müssen, welche bei ihrer Verseifung zur Bildung flüchtiger Säuren Anlaß geben. Zu den von Chevreul schon bekannten kommt noch das Caprylin hinzu. Wichtig ist, und ich mache hier schon vorläufig darauf aufmerksam, mir vorbehaltend, später auf diesen Gegenstand noch wieder zurück zu kommen, daß die Zusammensetzung der Hydrate aller dieser Säuren durch die Formel $C^{n-1}H^{2n-1}O^+$ ausgedrückt werden kann. Wenn man für n in dieser allgemeinen Formel die Zahlen 2, 3, 4, 5 einsetzt, so erhält man nach einander die Formeln der Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure.

So wie Lerch die flüchtigen Säuren aus der Butter, so hat Bromeis ²⁾ schon etwas früher die durch Verseifung derselben erhaltenen nicht flüchtigen Säuren einer erneuten Untersuchung unterworfen, und von den von Chevreul gefundenen etwas abweichende Resultate erhalten. Zwar gelang es ihm, wie diesem, sie in eine, bei gewöhnlicher Temperatur, flüssige und in eine feste Säure zu scheiden, aber letztere hält er für reine Margarinsäure, indem er ausdrücklich sagt, die Butter enthalte keine Stearinsäure ³⁾, und die flüssige Säure hält er für eine besondere, von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene Säure, die er Butterölsäure nennt. Letztere Ansicht wird in dem weiteren Verfolg dieser Arbeit ihre Widerlegung finden. Erstere Meinung stützt er namentlich darauf, daß es ihm nicht gelungen ist, trotz des vielfältigsten Umkrystallisirens der

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 212.*

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 46.*

3) Ebend. S. 49 unten u. S. 50 oben.*

festen Säure, eine bei 70° C. schmelzende Substanz abzuschneiden.

Wenn man jedoch überlegt, daß nach meinen Untersuchungen ¹⁾ die Margarinsäure, deren Existenz in der Butter Bromeis annimmt, nichts anderes ist, als ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure, so folgt schon eben daraus, daß dieser die Gegenwart der Margarinsäure darin annimmt, daß dennoch in den Verseifungsproducten der Butter Stearinsäure enthalten seyn müsse, neben dieser aber nicht Margarinsäure, sondern Palmitinsäure.

Dies wirklich mit Hülfe der Methoden, welche mir jetzt zu Gebote stehen, nachzuweisen, dazu hat mir mein Freund Bromeis mit freundlichster Bereitwilligkeit Gelegenheit gegeben. Derselbe übersendete mir 36 Grammen der Margarinsäure, welche er aus der Kuhbutter dargestellt hatte, und welche nach seiner Ansicht zwar keineswegs ganz rein, namentlich von Alkohol und Spuren der flüchtigen Säuren der Butter war, aber welche, wie er glaubte, keine Stearinsäure enthalten sollte.

Diese vermeintliche Margarinsäure bildete nicht eine gleichmäßige zusammengeflossene Masse, sondern bestand aus den blättrigen Krystallen, in welchen nach meinen Beobachtungen Stearinsäure enthaltende Palmitinsäure aus der Alkohollösung anzuschiefen pflegt. Wurde sie geschmolzt, so erstarrte sie beim Erkalten nicht nadelig krystallinisch, wie die vermeintliche Margarinsäure, sondern gänzlich ohne Krystallisation. Die Masse wurde vollständig opak. Ihr Schmelzpunkt lag bei 54½° C. Sie verhielt sich, wie dasjenige Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure, welches den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, der, wie ich in meinen früheren Arbeiten über die Fette nachgewiesen habe, etwas über 54° C. liegt. Die fernere Untersuchung dieser Säure bestätigte diese Ansicht vollkommen.

Die 36 Grm. der fetten Säure wurden in vielem heißen Alkohol gelöst und mit einer ebenfalls heißen Lösung von 2 Grm. essigsaurer Magnesia in Alkohol gemischt der Er-

1) Diese Ann. Bd. 87, S. 573* u. folgende.

kaltung überlassen. Es setzte sich nach einiger Zeit ein Niederschlag ab, der abfiltrirt und abgepresst wurde. Durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure schied sich daraus die fette Säure aus, welche nun bei $56\frac{1}{4}^{\circ}$ C. schmolz. Durch Umkrystallisiren dieser Säure aus der alkoholischen Lösung erhöhte sich ihr Schmelzpunkt zuerst auf $59\frac{3}{4}^{\circ}$ C., dann auf $65\frac{1}{2}^{\circ}$ C., dann auf $67\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $68\frac{1}{2}^{\circ}$ C., endlich auf 69° C. Jetzt blieb er constant, er konnte ferner höchstens noch um $\frac{1}{10}$ Grad erhöht werden. Diese Säure war entschieden reine Stearinsäure.

Die von dem zuerst gefällten Magnesiasalze abfiltrirte Flüssigkeit wurde noch dreimal heifs gemacht und mit 1 Grm. essigsaurer Magnesia, die in heissem Alkohol gelöst worden war, vermischt. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden, abgepressten Niederschläge lieferten bei ihrer Zersetzung durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure Säuren, deren Schmelzpunkt bei $55\frac{1}{4}^{\circ}$ C., 55° C. und $55\frac{1}{2}^{\circ}$ C. lag. Diese Säuren mußten noch zu viel Stearinsäure enthalten, als dafs ich hoffen durfte aus ihnen durch Umkrystallisiren reine Palmitinsäure zu gewinnen. Eine derselben lieferte bei einmaligem Umkrystallisiren aus der Alkohollösung eine bei etwas über 56° C. schmelzende und in der blättrigen Form der vermeintlichen Anthropinsäure¹⁾ erstarrende Säure, welche, wie ich in meiner Arbeit über das Hammelfett²⁾ nachgewiesen habe, nichts anderes als ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure ist.

Die alkoholische Lösung endlich, welche von dem letzten dieser Niederschläge abfiltrirt worden war, wurde nochmals mit einem Grm. essigsaurer Magnesia auf dieselbe Weise gefällt. Der erhaltene abgepresste Niederschlag lieferte, als er durch anhaltendes Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure zersetzt wurde, eine bei $57\frac{1}{2}^{\circ}$ C. schmelzende Säure, die also schon mehr Palmitinsäure enthalten mußte. Deshalb wurde die von diesem Magnesiasalze abgepresste alkoholische Flüssigkeit durch einen Ueberschuß

1) Diese Annalen Bd. 84, S. 247. •

2) Diese Annalen Bd. 87, S. 569 * u. folgende.

von essigsaurer Magnesia gefällt, der Niederschlag ausgepresst und durch verdünnte Salzsäure wie früher zersetzt. Diese zuletzt erhaltene Säure schmolz bei $58\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$.

Diese beiden Portionen der Säure wurden darauf in Alkohol gelöst und umkrystallisirt. Die stark abgepresste Säure schmolz bei $60\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. Als diese Operation wiederholt wurde stieg der Schmelzpunkt zuerst auf 61°C ., dann auf $61\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$., endlich auf 62°C ., über welchen hinaus er nicht zu erhöhen war. Als die Säure bei $60\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. schmolz, besaß sie noch alle Eigenschaften der vermeintlichen Margarinsäure. Die nadelförmige Krystallisation machte jedoch endlich bei fortgesetztem Umkrystallisiren der schuppigen Platz. Die bei 62°C . schmelzende Säure konnte nichts anderes als Palmitinsäure seyn.

Durch die Elementaranalyse dieser so gewonnenen Säuren, der Stearinsäure und der Palmitinsäure, hätte ich zwar den Beweis liefern können, daß sie eben nichts anderes seyen, als diese Säuren, daß daher Stearin und Palmitin ebenfalls Bestandtheile der Butter sind. Allein da es mir wahrscheinlich schien, daß eine Substanz, welche bei der Verseifung flüchtige Säuren der Fettsäurereihe in Menge liefert, und sich dadurch wesentlich von allen anderen thierischen Fetten unterscheidet, auch noch andere nicht flüchtige fette Säuren enthalten möchte, als die übrigen thierischen Fette, so schien mir eine gründliche Untersuchung der Butter von der größten Wichtigkeit zu seyn. Ich unterliefs deshalb vorläufig noch die Analyse der aus der vermeintlichen Margarinsäure erhaltenen Stearinsäure und Palmitinsäure, erwartend eine größere Menge dieser Säuren aus einer großen Quantität Butter zu erhalten.

Zur Untersuchung wurden vier Pfund ganz vollkommen frischer, ungesalzener Kuhbutter verwendet. Der Gang derselben war der gewöhnliche. Die Butter wurde mit Hülfe von etwa dem vierten Theil ihres Gewichts kaustischen Kalis verseift, die Seife in vielem kochenden Wasser gelöst und in einem Destillationsapparate mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Mischung wurde so lange

der Destillation unterworfen, bis die in der Blase zurückgebliebene Masse nicht mehr nach flüchtigen Säuren roch.

Die bei dieser Operation gewonnenen flüchtigen Säuren habe ich nicht einer genaueren Untersuchung unterworfen, da seit Lerch's Arbeit die Natur derselben bekannt ist.

Der Rückstand in der Blase bestand nach dem Erkalten aus einer dicklichen, beinahe ganz festen fetten Substanz und aus einer wässrigen Flüssigkeit, aus welcher letzteren durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit starkem Alkohol, ein bräunlich gefärbtes Glycerin erhalten wurde.

Die fette Säure selbst endlich wurde in wenig Alkohol gelöst und nach dem vollkommenen Erkalten der Lösung der in fester Form abgeschiedene Theil ausgepresst, welche Operation mit diesem Theil mehrfach wiederholt wurde. Die hierbei erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten wurden mit Ammoniak gesättigt und in der Wärme mit essigsauerm Bleioxyd gefällt. Der zusammengeflossene Niederschlag wurde mehrfach mit Wasser ausgekocht, getrocknet und endlich in eine grofse Masse Aether gebracht. Hierdurch zertheilte sich das Bleisalz in der Weise, dafs der in Aether lösliche Bestandtheil von diesem aufgenommen wurde, der unlösliche aber sich in Form eines höchst fein vertheilten Niederschlages absonderte. Die ätherische Lösung wurde abfiltrirt und der Niederschlag schnell unter einer kräftigen Presse in Leinwand eingeschlossen ausgepresst.

Die gepresste Masse wurde darauf höchst fein zerrieben, nochmals mit vielem Aether übergossen, und nachdem die Mischung sehr lange gestanden hatte, endlich wiederum das Feste von dem Flüssigen mit Hülfe der Presse getrennt. Diefs wurde so oft wiederholt, als der Aether aus dem Bleisalz noch wesentliche Mengen darin löslicher Substanzen auszog. Das so gewonnene feste Bleisalz wurde mit einer grofsen Menge sehr verdünnter Salzsäure wiederholtlich anhaltend gekocht, bis die abgeschiedene fette

Säure von Bleioxyd gänzlich befreit war. Diese Säure, welche möglichst von Oelsäure befreit seyn mußte, wurde der aus der alkoholischen Lösung mehrfach abgepressten festen Säure beigegeben.

Die ätherischen Auszüge, welche auf die eben erhaltene Weise erhalten worden waren, wurden mit einer genügenden Menge Salzsäure geschüttelt, um die Bleioxydverbindung der im Aether gelösten fetten Säure zu sersetzen. Letztere blieb im Aether gelöst, aus demselben schied sich aber Chlorblei ab, welches mit dem Wasser der Salzsäure eine dickliche weißse Masse bildete. Von dieser wurde der Aether abgegossen, filtrirt und sofort der Destillation unterworfen. Im Rückstande blieb die noch unreine Oelsäure, welche mit überschüssigem Ammoniak versetzt und darauf mit Chlorbaryum gefällt wurde. Den Niederschlag wusch ich zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol vollständig aus, und ließ ihn dann trocken werden. Darauf wurde er in Aether gebracht, um die in diesem Lösungsmittel auflöslichen Substanzen von dem ölsauren Baryt zu trennen. Der Aether zog daraus ein Barytsalz aus, das jedoch nur in so geringer Menge gewonnen wurde, daß ich zufolge der Erfahrungen, welche ich bei Gelegenheit der Untersuchung des analogen Barytsalzes aus anderen Fetten gemacht hatte, seine ausführliche Untersuchung unterlassen konnte.

Die durch Aether hinreichend ausgewaschene ölsäure Baryterde wurde nun mit vielen Alkohol gekocht, und die kochend heiße Flüssigkeit filtrirt. Beim Erkalten derselben schied sich ein blendend weißes Salz ab, welches reine ölsäure Baryterde zu seyn schien. Es wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

0,7052 Grm. dieser Verbindung lieferten 0,2397 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,1573 Grm. oder 22,30 Proc. Baryterde.

Die reine ölsäure Baryterde enthält nur 21,86 Proc Baryterde. Die Differenz von fast 0,5 Proc. glaubte ich dadurch erklären zu dürfen, daß durch Aether doch noch

nicht die ganze Menge der in Aether löslichen, mehr Baryterde enthaltenden Verbindung ausgezogen worden sey. Deshalb brachte ich die aus der Alkohollösung abgeschiedene ölsäure Baryterde nochmals in eine große Quantität Aether, filtrirte die ätherische Lösung nach einigen Tagen ab, wusch den Niederschlag mit Aether aus, presste den Rest desselben ab, und krystallisirte die so gewonnene ölsäure Baryterde nochmals aus der alkoholischen Lösung um. So erhielt ich jedoch ein Barytsalz, dessen Zusammensetzung nicht von der oben gefundenen abwich.

Aus 0,6018 Grm. desselben erhielt ich 0,2042 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Diefs entspricht 0,134 Grm. oder 22,27 Proc. Baryterde.

Ich schlug daher folgenden Weg ein zur Gewinnung eines reineren ölsäuren Baryts aus der Butter. Die ganze Menge des mir zu Gebote stehenden ölsäuren Baryts, der schon mit Aether ausgezogen war, wurde im gepulverten Zustande mit Aether und etwas Salzsäure geschüttelt. Die ätherische Lösung, welche die Olsäure enthalten mußte, wurde von der wässrigen Schicht getrennt, mit Ammoniak schwach übersättigt und mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd sehr anhaltend geschüttelt. Die Mischung trennte sich beim Stehen in zwei Schichten. Die obere ätherische, welche nur noch das selbst in wasserhaltigem Aether lösliche ölsäure Bleioxyd enthalten konnte, wurde abgenommen, filtrirt und mit Salzsäure geschüttelt. Von der nun wieder erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt, worauf der Rückstand in der Retorte mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbaryum gefällt wurde. Der Niederschlag wurde mit Wasser und endlich mit Alkohol ausgewaschen, worauf er durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Erkalten der filtrirten alkoholischen Lösung in ein blendend weißes, krystallinisches Pulver umgewandelt wurde. Diese so gewonnene ölsäure Baryterde war rein. Sie lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I.

I. 0,8108 Grm. derselben gaben 0,2713 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,178 Grm. oder 21,93 Proc. Baryterde.

II. Aus 0,8672 Grm. erhielt ich 0,292 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs entspricht 0,1916 Grm. oder 22,09 Proc. Baryterde.

III. 0,2563 Grm. endlich lieferten 0,562 Grm. Kohlensäure 0,218 Grm. Wasser und 0,0725 Grm. kohlensaure Baryterde.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	61,53	61,82	36 C
Wasserstoff	—	—	9,45	9,44	33 H
Sauerstoff	—	—	7,05	6,88	3 O
Baryterde	21,93	22,09	21,97	21,86	1 Ba
			100.	100.	

Die Verseifungsproducte der Butter enthalten also gewöhnliche Oelsäure, und dem entsprechend ist in der Butter selbst Olein enthalten.

Bei seiner Untersuchung der Butter glaubte Bromeis ¹⁾ gefunden zu haben, dafs die mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige, flüssige fette Säure, welche aus derselben durch Einwirkung kaustischer Alkalien entsteht, eine von der Oelsäure verschiedene Säure sey, die er Butterölsäure nannte. Wenn man jedoch die von ihm bei der quantitativen Untersuchung dieser Säure und ihrer Verbindungen gefundenen Zahlen genauer betrachtet, so wird man finden, dafs sie der Ansicht nicht entgegen stehen, sie viel mehr stützen, dafs die in den von Bromeis analysirten Präparaten enthaltene fette Säure hauptsächlich Oelsäure war, welche aber noch eine kohlenstoffärmere aber sauerstoffreichere Verbindung von geringerem Atomgewicht beigemischt enthielt und die abzuscheiden ihm nicht gelungen ist. Namentlich mufs darauf aufmerksam gemacht werden, dafs die Barytmenge in dem von ihm dargestellten butterölsäuren Baryt ganz mit der übereinstimmt, welche ich in dem noch nicht ganz gereinigten ölsäuren Baryt aus Butter fand. Da nun durch

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 55. *

Gottlieb ¹⁾ nachgewiesen worden ist, daß alles, was man vor ihm mit dem Namen Oelsäure bezeichnete, noch ein Gemenge verschiedener Säuren gewesen ist, und daß namentlich die Bestimmungen des Atomgewichts dieser Säure, welche Varrentrapp ²⁾ ausgeführt hat, zu unrichtigen Schlüssen geleitet haben, so durfte man eigentlich schon durch diese Untersuchung veranlaßt seyn, anzunehmen, daß die flüssige Säure der Butter nichts anderes als gewöhnliche Oelsäure sey. Meine Untersuchung hebt über diesen Punkt die letzten Zweifel.

Die Methode, nach welcher ich den festen nicht flüchtigen Theil der aus der Butter dargestellten fetten Säuren in seine Bestandtheile zu zerlegen suchte, war genau dieselbe, welche ich bei meinen früheren Untersuchungen über die thierischen Fette ³⁾ angewendet habe. Im Ganzen standen mir 44 Loth dieses festen Theils zu Gebote.

Die ganze Masse dieser Säure wurde in Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Lösung von 32 Grm. essigsaurer Magnesia gemischt. Das beim Erkalten abgeschiedene Magnesiasalz wurde abgепrefst und durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Säure schmolz bei $54\frac{1}{2}^{\circ}$ C. Sie wurde noch einmal in heißem Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Lösung von 16 Grm. essigsaurer Magnesia versetzt. Die aus dem nun beim Erkalten entstehenden Niederschlage gewonnene Säure schmolz bei $60\frac{1}{2}^{\circ}$ C. Durch einmaliges Umkrystallisiren stieg zwar der Schmelzpunkt auf $63\frac{1}{2}^{\circ}$ C., aber durch öftere Wiederholung dieser Operation konnte dieser Schmelzpunkt nicht weiter erhöht werden.

Da ich vermuthete, es könnte der Stearinsäure, welche ich in dieser Säure annehmen zu können glaubte, noch etwas eines nicht verseiften Fetts der Butter beigemischt seyn, so verwandelte ich die ganze Masse dieser Säure durch Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung in Seife,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 38.*

2) Ebend. Bd. 35, S. 196.*

3) Ann. Bd. 84, S. 221.

dampfte den Alkohol ab, indem ich nach und nach immer mehr Wasser hinzusetzte, und zersetzte endlich, nachdem der Alkohol vollständig verjagt war, die ganz klare Seifenlösung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure. Die nun abgeschiedene Säure schmolz bei $62\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$, ihr Schmelzpunkt stieg aber bei einmaligem Umkrystallisiren auf $64\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$, der jedoch bei der zweiten Umkrystallisation auf 64°C. sank, bei welcher Temperatur er constant blieb.

Dieses eigenthümliche Verhalten dieser Säure veranlaßte mich zu vermuthen, daß dieselbe aus einem Gemisch von Stearinsäure mit einer in Alkohol noch schwerer löslichen Säure, die dann wahrscheinlich auch einen höheren Kohlenstoffgehalt als diese besitzen mußte, bestehen möchte. In dieser Vermuthung bestärkte mich der Umstand, daß weder die Art, wie dieselbe sich aus der heißen Alkohol-lösung beim Erkalten ausschied, noch die Art des Erstarrens, wenn die geschmolzene Säure der Abkühlung überlassen wurde, irgend etwas gemein hatte mit der, welche unter den angegebenen Umständen ein bei 64°C. schmelzendes Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure zeigt. Dieses krystallisirt aus Alkohol blättrig krystallinisch, und erstarrt sehr schuppig krystallinisch, während die vorliegende Säure in beiden Fällen sich ganz unkrystallinisch abschied.

Um mich zu überzeugen, ob meine Vermuthung der Wahrheit entspräche, löste ich die Säure, welche bei 64°C. schmolz, nochmals in den alkoholischen Flüssigkeiten, aus welchen sie herauskrystallisirt war, in der Wärme auf, mischte die Lösung noch mit mehr heißen Alkohols, und fällte die Lösung wie früher durch eine Lösung von essigsaurer Magnesia ($2\frac{1}{2}$ Grm.) partiell. Die Säure, welche aus dem Niederschlage erhalten wurde, als derselbe mit sehr verdünnter Säure gekocht wurde, schmolz bei 63°C. und veränderte ihren Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung gar nicht. Ich hielt sie deshalb für rein, wollte mich aber durch einen Versuch noch besonders davon überzeugen. Darum löste

ich sie nochmals in Alkohol und fällte sie wiederum partiell durch essigsäure Talkerde. Die nun aus dem Niederschlag erhaltene Säure schmolz bei 59°C. , während die aus der Lösung abgeschiedene erst bei $65\frac{1}{4}^{\circ}\text{C.}$ flüssig wurde.

Dieser Versuch lehrt zwar, daß die in der obigen Weise erhaltene Säure noch nicht rein war, aber dennoch folgt entschieden aus diesem Versuch, daß noch eine andere nicht flüchtige Säure, als die Stearinsäure und Palmitinsäure, sich in den Verseifungsproducten der Butter findet, und zwar eine Säure, die in Alkohol schwerer löslich ist als beide, und die bei der partiellen Fällung mit essigsaurer Talkerde noch mehr Neigung sich abzuscheiden hat, als selbst die Stearinsäure.

Ob der Schmelzpunkt dieser neuen Säure höher oder niedriger sey, als der der Stearinsäure, kann ich nicht entscheiden. Denn obgleich die endlich abgeschiedene Säure einen niedrigeren Schmelzpunkt (59°C.), als selbst die Palmitinsäure besitzt, so war sie doch noch nicht ganz rein. Sie mußte entschieden noch etwas Stearinsäure enthalten. Und da ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure weit leichter schmilzt, als selbst letztere, so könnte die Mischung der Stearinsäure und dieser neuen Säure, ebenfalls einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Stearinsäure besitzen, ohne daß deshalb der Schlufs gezogen werden dürfte, auch die neue Säure selbst müsse im reinen Zustande leichter schmelzen, als die Stearinsäure. Bei einmaligem Umkrystallisiren der bei 59°C. schmelzenden Säure stieg übrigens der Schmelzpunkt auf $60\frac{3}{4}^{\circ}\text{C.}$, so daß auch hieraus auf die Gemischtheit dieser Säure geschlossen werden darf.

Nach allen diesen Operationen war die Masse der Säure so gering geworden, daß ich nicht wagen durfte, sie noch ferneren Scheidungsversuchen zu unterwerfen. Ich beschloß daher, diese noch unreine Säure der Elementaranalyse zu unterwerfen, in der Hoffnung, daß ihr Kohlenstoffgehalt höher seyn würde, als der der Stearinsäure,

wodurch denn allerdings jeder Einwurf gegen die Gegenwart einer besonderen Säure in der Butter beseitigt werden müßte. Es liefs sich dieß deshalb erwarten, weil in der Reihe der Fettsäuren immer diejenige, welche einen höheren Kohlenstoffgehalt besitzt, in Alkohol schwerer löslich ist, und größere Neigung hat, bei der partiellen Fällung in den Niederschlag überzugehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

I. 0,207 Grm. dieser bei $60\frac{3}{4}^{\circ}$ C. schmelzenden Säure lieferten 0,5897 Grm. Kohlensäure und 0,239 Grm. Wasser.

II. Aus 0,2008 Grm. erhielt ich 0,5638 Grm. Kohlensäure und 0,2307 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung derselben.

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	76,51	76,58	76,92	40 C
Wasserstoff	12,83	12,77	12,82	40 H
Sauerstoff	10,66	10,65	10,26	4 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Dafs diese Säure eine andere Säure in wesentlicher Menge enthalten mufs, als Stearinsäure und Palmitinsäure, geht aus ihrer Zusammensetzung mit Entschiedenheit hervor. Welche Formel ihr aber zukommt, läfst sich nicht mit derselben Zuverlässigkeit feststellen, da es nicht möglich ist, zu entscheiden, wie grofs die Menge der beigemischten Stearinsäure ist. Indessen so viel ist gewifs, dafs die Zusammensetzung der neuen Säure, welche ich von nun an *Butinsäure* nennen werde, nicht etwa durch die Formel $C^{38}H^{78}O^4$ ausgedrückt werden kann. Denn während ich bei der Elementaranalyse der noch mit der kohlenstoffärmeren Stearinsäure gemischte Butinsäure bis 76,58 Proc. Kohlenstoff fand, entspricht dieser Formel folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	76,51	38 C
Wasserstoff	12,75	38 H
Sauerstoff	<u>10,74</u>	4 O
	<u>100.</u>	

Da man nun außerdem bei allen Analysen organischer Substanzen, namentlich so kohlenstoffreicher, zu wenig Kohlenstoff erhält, so ist die Formel für die Butinsäure, welche bei dem geringsten Kohlenstoffgehalt die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, $C^{10}H^{10}O^4$. Hierfür spricht noch, einmal, daß die Hydrate derjenigen fetten Säuren, welche im thierischen Organismus vorkommen, oder vielmehr aus den thierischen Fetten durch Verseifung entstehen, und deren Natur mit Sicherheit ermittelt ist, eine durch 4 theilbare Anzahl Kohlenstoffatome enthalten, dann aber, daß von der Reihe der fetten Säuren, die diesem Zahlengesetz untergeordnet sind, fast die ganze Reihe von der Buttersäure an die 8 Atome Kohlenstoff enthält, bis zu der Butinsäure mit 40 Atomen Kohlenstoff nur mit Ausschluss der 24 Atome Kohlenstoff enthaltenden, in den Verseifungsproducten der Butter enthalten ist, wie dies aus dem weiteren Verfolg dieser Untersuchung hervorgehen wird.

Endlich aber giebt eine Atomgewichtsbestimmung, die einzige, welche ich wegen Mangel an Material auszuführen vermochte, den letzten Beweis dafür. Ich habe nämlich von dem Rest der Butinsäure, welcher mir noch übrig war, die Barytverbindung dargestellt. Zu dem Ende kochte ich die Säure mit Alkohol und setzte zu der Flüssigkeit einen Krystall von chemisch reinem kohlensauren Natron hinzu. Die Mischung wurde gekocht, mit Wasser verdünnt und endlich im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der trockene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht, die kochend filtrirte Lösung mit kochendem Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wurde vollkommen zuerst mit Wasser, dann noch mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

0,3612 Grm. dieses Barytsalzes lieferten 0,1116 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Hieraus folgt folgende Zusammensetzung desselben:

	Gefunden.	Berechnet.
Butinsäure (wasserfrei)	79,73	79,86 1 At. Butins.
Baryterde	20,27	20,14 1 At. Baryt.
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Aus dem Vorhergehenden geht mit Gewissheit hervor, daß in den Verseifungsproducten der Butter eine mehr als 38 Atome Kohlenstoff enthaltende Säure enthalten ist, die ich *Butinsäure* nenne. Mit großer Wahrscheinlichkeit darf man annehmen, daß ihre Zusammensetzung durch die Formel $C^{40}H^{70}O^3 + HO$ auszudrücken ist. Dieser Butinsäure muß in der Butter ein glycerinhaltiges Fett entsprechen, welches man *Butin* nennen kann.

Um nun die Stearinsäure zu gewinnen, deren Reindarstellung aus der Butter theils durch das gleichzeitige Vorkommen der in Alkohol schwerer löslichen Butinsäure, theils dadurch erschwert wird, daß die Menge des in der Butter enthaltenen Stearins nicht bedeutend ist, habe ich eine große Zahl vergeblicher Versuche gemacht. Endlich gelang es auf folgende Weise.

Alle die alkoholischen Flüssigkeiten, aus welchen die Butinsäure abgeschieden war, und die neben dieser noch eine große Menge Stearinsäure, vielleicht auch etwas Palmitinsäure enthalten mußten, wurden gemischt und in den Keller gestellt, um sie einer möglichst niedrigen Temperatur auszusetzen und dadurch die möglichst vollkommene Abscheidung der Butinsäure zu veranlassen. Nach mehreren Tagen wurde die alkoholische Flüssigkeit abgepresst und filtrirt.

Unterdessen wurde die ursprüngliche alkoholische Lösung der aus der Butter erhaltenen fetten Säuren, aus der durch 32 Grm. essigsaure Magnesia die butinsäurehaltige Säureportion abgeschieden war, und welche noch die Hauptmasse jener Säuren enthalten mußte, zweimal hintereinander in der bekannten und oft erwähnten Weise durch eine alkoholische Lösung von 12 Grm. essigsaurer Magnesia gefällt. Die aus der ersten Portion des Magnesiumsalzes erhaltene Säure schmolz bei $54\frac{1}{4}^{\circ} C.$, die aus der

zweiten gewonnene bei 55° C. Diese Steigerung des Schmelzpunkts schien darauf hinzudeuten, daß hier die Menge der Palmitinsäure gegen die der Stearinsäure schon so vorwaltete, daß durch allmälige Vermehrung des Stearinsäuregehalts der Schmelzpunkt zuerst sinken mußte. In der That, als diese Portion umkrystallisirt wurde, wobei mehr Palmitinsäure in der Lösung bleiben mußte, als Stearinsäure, sank ihr Schmelzpunkt auf $54\frac{1}{4}^{\circ}$ C.

Diese beiden bei $54\frac{1}{4}^{\circ}$ C. schmelzenden Säureportionen wurden darauf in jener alkoholischen Lösung, aus welcher die Butinsäure möglichst abgeschieden war, aufgelöst und nach Zusatz von noch etwas Alkohol zur Krystallisation hingestellt. Die hier sich abscheidende Säure wurde abgepreßt, sie schmolz bei $55\frac{1}{4}^{\circ}$ C. und erstarrte gänzlich unkrystallinisch. Beim zweiten Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf $56\frac{3}{4}^{\circ}$ C., und beim Erstarren wurde die Oberfläche der Säure wellenförmig erhöht. Das dritte Umkrystallisiren hob den Schmelzpunkt auf $61\frac{1}{4}^{\circ}$ C. Die Säure erstarrte nun in concentrisch gruppirten kleinen Nadeln. Beim vierten Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf $64\frac{1}{2}^{\circ}$ C., beim fünften auf $65\frac{1}{2}^{\circ}$ C., beim sechsten auf $66\frac{1}{4}^{\circ}$ C. Indem der Schmelzpunkt hierbei stieg, minderte sich die Deutlichkeit der Nadelchen, in denen die Säure erstarrte. Beim siebenten Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht merklich, aber die nadelartige Krystallisation wurde noch viel undeutlicher. Nochmals umkrystallisirt schmolz die Säure bei $66\frac{1}{4}^{\circ}$ C., indem die Nadelchen auf der erstarrten Masse fast ganz verschwanden und endlich bei dem neunten Umkrystallisiren verschwanden die Nadelchen ganz. Gleichzeitig ging der Schmelzpunkt statt höher zu werden, auf 65° C. zurück. Diese Säure mußte nothwendig viel Butinsäure enthalten.

Da auch bei diesen Operationen die Stearinsäure nicht rein erhalten worden war, so mischte ich alle die alkoholischen Lösungen zusammen, welche bei diesem vielfachen Umkrystallisiren erhalten waren und setzte sie in den

Keller. Die hierbei nach 48 Stunden abgeschiedene Säure wurde ebenfalls entfernt, und die nun erhaltene alkoholische Lösung mit etwa dem fünften Theil ihres Volums kochenden Wassers gemischt. Es schied sich, als die Mischung im Keller erkaltete, eine ziemliche Menge der fetten Säure aus, deren Schmelzpunkt aber bei $54\frac{1}{2}^{\circ}$ C. lag. Beim ersten Umkrystallisiren stieg er jedoch auf 56° C., beim zweiten auf $56\frac{3}{4}^{\circ}$ C., beim dritten auf $62\frac{3}{4}^{\circ}$ C., beim vierten auf $66\frac{3}{4}^{\circ}$ C., beim fünften auf $68\frac{1}{2}^{\circ}$ C., beim sechsten auf 69° C., beim siebenten auf $69^{\circ},1$ bis $69^{\circ},2$. Als die Säure bei 56° C. schmolz, hatte sie nach dem Erstarren das Ansehen des Gemisches von Stearinsäure und Palmitinsäure, welchem ich früher den Namen Anthropinsäure gegeben hatte. Sie erschien grofsblättrig krystallinisch. Beim fernerem Umkrystallisiren aber verschwand zwar bald diese Form, die Säure wurde unkrystallinisch (beim Schmelzpunkt $56\frac{3}{4}^{\circ}$ C.), aber nach dem folgenden Umkrystallisiren zeigte die geschmolzene und wieder erstarrte Säure auf der Oberfläche nadelförmige Krystallisation. Diese nahm bei steigendem Schmelzpunkt allmählig ab, so dafs die bei $68\frac{1}{2}^{\circ}$ C. schmelzende Säure nur noch Spuren davon an sich trug. Die bei $69^{\circ},1$ bis $69^{\circ},2$ C. schmelzende Säure endlich verhielt sich ganz wie reine Stearinsäure. Jene nadelförmige Krystallisation einer Säure, die einen höheren Schmelzpunkt besitzt als die Palmitinsäure, hatte ich bis dahin noch nicht beobachtet. Es liegt die Vermuthung nahe, dafs sie durch Beimengung einer kleinen Menge Butinsäure, die in den anderen thierischen Fetten nicht hat gefunden werden können, zu der Stearinsäure veranlafst wird.

Dafs die, wie eben ausführlich beschrieben, gewonnene bei $69^{\circ},1$ — $69^{\circ},2$ C. schmelzende Säure reine Stearinsäure ist, bestätigt die Elementaranalyse derselben.

I. 0,210 Grm. derselben lieferten 0,5843 Grm. Kohlensäure und 0,2397 Grm. Wasser.

II. 0,2005 Grm. gaben 0,557 Grm. Kohlensäure und 0,228 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung dieser Säure:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	75,88	75,77	76,06	36 C
Wasserstoff	12,68	12,62	12,68	36 H
Sauerstoff	11,44	11,61	11,26	4 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Die ursprüngliche alkoholische Flüssigkeit, aus welcher durch essigsäure Magnesia die drei Portionen gefällt worden waren, welche wesentlich die Butinsäure und Stearinsäure enthielten, wurde allmählig weiter durch Lösungen von 12 Grm. essigsaurer Magnesia in Alkohol in der oft beschriebenen Weise gefällt. Hierbei wurden nach und nach Magnesiaverbindungen erhalten, die bei ihrer Zersetzung durch Kochen mit verdünnter Säure fette Säuren lieferten, die bei 55° C., $54\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $53\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $53\frac{1}{2}^{\circ}$ C., endlich bei 43° C. flüssig wurden. Nach Fällung dieser letzten Portion gab essigsäure Magnesia keinen weiteren Niederschlag mehr. Alle diese Säureportionen wurden mit einander vereinigt, und aus der alkoholischen Lösung umkrystallisirt. Dabei stieg ihr Schmelzpunkt allmählig auf $56\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $60\frac{3}{4}^{\circ}$ C., $61\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $61\frac{3}{4}^{\circ}$ C., endlich auf 62° C. Zugleich nahm die Säure, die anfänglich unkrystallinisch erstarrte, immer mehr die nadelförmige Krystallisation der vermeintlichen Margarinsäure an, die zuletzt jedoch der schuppig krystallinischen Form der Palmitinsäure Platz machte. Die Butter enthält von den bisher von mir untersuchten thierischen Fetten die größte Menge Palmitin, liefert daher auch am leichtesten Palmitinsäure.

Dafs diese Säure, die in ihren physikalischen Eigenschaften vollkommen mit der Palmitinsäure übereinstimmte, wirklich nichts anderes war, als diese Säure, dafür sprechen namentlich die Resultate, welche ich bei ihrer Analyse erhielt. Sie sind folgende.

I. 0,2836 Grm. dieser Säure lieferten 0,7767 Grm. Kohlensäure und 0,3186 Grm. Wasser.

II. 0,2004 Grm. gaben 0,5492 Grm. Kohlensäure und 0,2255 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung der Palmitinsäure aus Butter:

	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	74,69	74,74	75,00	32 C
Wasserstoff	12,48	12,50	12,50	32 H
Sauerstoff	12,83	12,76	12,50	4 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Nachdem durch die bisher beschriebenen Operationen die größte Menge der Butinsäure, Stearinsäure und auch ein großer Theil der Palmitinsäure abgeschieden war, konnten nun noch leichter in Alkohol lösliche, und schwerer durch essigsaure Magnesia aus der alkoholischen Lösung fällbare Säuren mit anderem Schmelzpunkt als die drei genannten theils in der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten seyn, welche nicht mehr durch essigsaure Talkerde gefällt werden konnte, theils in den alkoholischen Lösungen, aus denen endlich die Palmitinsäure durch Umkrystallisation rein abgeschieden worden war.

Um dies zu untersuchen, wurde letztere Lösung mit etwa dem vierten Theil ihres Volums kochenden Wassers vermischt und im Keller längere Zeit stehen gelassen. Die heraus krystallisirende Säure schmolz erst bei 53° C., konnte daher nur sehr wenig der leichter schmelzenden Säure enthalten. Die davon abgepresste und filtrirte Flüssigkeit wurde darauf mit der einen Ueberschuß an Magnesia enthaltenen gemischt, aus der also kein Magnesiasalz mehr niederfallen konnte und nach Zusatz von überschüssigem Kalihydrat (um die Bildung von Aetherarten unter dem Einfluß der in der Flüssigkeit enthaltenen freien Essigsäure zu vermeiden) der Destillation unterworfen.

Da der in der Retorte bleibende Rückstand möglicher Weise auch noch etwas ölsaures Kali enthalten und die Gegenwart gerade der Oelsäure die Untersuchung sehr erschweren konnte, so löste ich die von dem überschüssigen Kali abgeschiedene Seife in Alkohol, filtrirte die Lösung und schlug sie mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd nieder. Der Niederschlag wurde gewaschen, ge-

trocknet, und in Form eines sehr feinen Pulvers in Aether gebracht, der in der That noch eine geringe Menge eines Bleisalzes aufnahm.

Die aus dem mit Aether ausgewaschenen Bleisalze durch anhaltendes Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure abgetrennte fette Säure schmolz bei $41\frac{1}{2}^{\circ}$ C. Dieser niedrige Schmelzpunkt liefs mich vermuthen, dafs nicht blofs Myristinsäure, sondern vielleicht auch die Säure, deren Magnesiasalz selbst in etwas verdünntem Alkohol leichtlöslich ist, und welche ich in den Verseifungsproducten des Wallraths gefunden hatte, die Cocinsäure, auch in denen der Butter vorkommen möchte. Um zunächst über letzteres gewifs zu werden, löste ich diese Säure in wenig Alkohol und versetzte die Mischung mit überschüssigem Ammoniak in Wasser. Zu der Mischung setzte ich nun noch etwas Salmiaklösung und endlich eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Darauf liefs ich das Wasser durch Alkohol verdrängen, fand aber, dafs derselbe nur sehr geringe Mengen des Magnesiasalzes gelöst hatte. Darauf kochte ich dasselbe mit vielem Alkohol, liefs die Lösung wieder erkalten, und prefte den erhaltenen Niederschlag von dem Alkohol ab. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde darauf mit überschüssiger essigsaurer Baryterde versetzt und der erhaltene Niederschlag durch Salzsäure zersetzt. Die Menge der so erhaltenen fetten Säure war nur gering und ihr Schmelzpunkt lag bei 40° C. Aus ihr durfte ich nicht hoffen, reine Cocinsäure zu gewinnen, deren Schmelzpunkt bei einigen und dreifsig Graden liegt. Die von dem Barytniederschlag getrennte Flüssigkeit enthielt nur noch Spuren einer flüssigen fetten Säure, wahrscheinlich Oelsäure.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs Cocinsäure in den Verseifungsproducten der Butter nicht aufgefunden werden kann. Ob nicht Spuren davon dennoch darin enthalten sind, läfst sich jedoch nicht entscheiden.

Um nun zu untersuchen, welche Säure neben Palmitin-

säure und vielleicht auch neben Spuren von Stearinsäure und Butinsäure in dem in kaltem Alkohol nicht gelöst gebliebenen Theil des Magnesiasalzes enthalten war, kochte ich dasselbe mit einer etwas kleineren Menge Alkohol. Hierbei blieb ein Theil desselben ungelöst, ein anderer schied sich beim Erkalten der davon getrennten Alkohol-lösung aus, ein dritter blieb auch beim Erkalten in dem Alkohol gelöst. Als jedoch aus diesen drei Portionen des Magnesiasalzes die fetten Säuren wieder abgeschieden wurden, fand sich, daß dieselben nahezu denselben Schmelzpunkt und im übrigen ganz gleiches Aussehen hatten. Die aus dem ersten gewonnene Säure schmolz nämlich bei 44°C. , die aus dem zweiten bei $43\frac{3}{4}^{\circ}\text{C.}$, die aus dem dritten bei $43\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$

Deshalb löste ich diese Säure wieder in Alkohol und stellte die Lösung 48 Stunden in den Keller. Die abgeschiedene und abgepresste Säure schmolz bei $46\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ Als sie aber nochmals auf dieselbe Weise umkrystallisirt wurde, stieg ihr Schmelzpunkt auf $57\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ Die so abgeschiedene Säure mußte wesentlich Palmitinsäure enthalten. Die beiden hievon abgepressten Flüssigkeiten verdünnte ich mit einer kleinen Menge heißen Wassers und setzte die Mischung wieder in den Keller.

Da jedoch der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure nur unbedeutend höher war (er stieg auf 45°C.) als der, welcher das Gemisch der fetten Säuren vor dieser Operation besaß, so löste ich dieselbe wieder in der abgepressten alkoholischen Lösung kochend auf, und versetzte die Lösung mit einer kleinen Menge einer kochenden Lösung von essigsaurer Baryterde ¹⁾). Der beim Erkalten entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgepresst und durch Kochen mit Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Säure schmolz bei 45°C. Sie wurde als wesentlich noch Palmitinsäure enthaltend, nicht weiter untersucht.

1) Essigsäure Magnesia war nicht mehr zur Fällung anzuwenden, weil das Magnesiasalz der zu untersuchenden fetten Säure in Alkohol nicht unlöslich war.

Die von diesem Barytsalz getrennte Flüssigkeit wurde noch zweimal durch kleine Portionen essigsaurer Baryterde gefällt. Durch Zersetzung des zuerst erhaltenen Niederschlags wurde eine bei $43\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ schmelzende Säure gewonnen. Die aus dem letzten abgeschiedene schmolz bei $45\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ Endlich blieb in der Lösung eine kleine Menge einer fetten Säure, deren Schmelzpunkt noch etwas niedriger war. Er lag bei 36°C.

Jene bei $43\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ und bei $45\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ schmelzende Säureportionen mußten im Wesentlichen aus der bei niedrigerer Temperatur als die Palmitinsäure schmelzenden Säure bestehen. Allerdings konnte ihr noch Palmitinsäure und Oelsäure beigemengt seyn. Um diese noch vollständiger zu entfernen, wurden beide Säureportionen in wenig Alkohol aufgelöst und die Lösung im Keller der Erkaltung überlassen. Die bei $43\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ schmelzende Säure setzte hiebei eine Säure ab, die, nachdem sie abgepresst und vom anhängenden Alkohol befreit war, bei $46\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ schmolz. Aus der anderen Lösung dagegen schied sich nur eine geringe Menge Substanz aus, und der Schmelzpunkt dieser Portion war höher, er betrug $49\frac{1}{4}^{\circ}\text{C.}$ In diesen beiden Säureportionen befand sich ohne Zweifel noch viel Palmitinsäure. Die davon abgepressten und filtrirten alkoholischen Lösungen wurden mit wenig Wasser gemischt und nochmals stark erkaltet. Jene schied dabei eine bei 45°C. , diese eine bei 48°C. schmelzende Säure ab. In den alkoholischen Lösungen mußten hiebei die geringen Spuren von Oelsäure, die etwa noch vorhanden seyn mochten, gelöst bleiben.

Obgleich diese beiden Säureportionen unmöglich rein seyn konnten, so mußte ich doch von weiterer Reinigung abstehen, da die Menge der noch übrigen Substanz zu gering geworden war. Die Eigenschaften derselben stimmten jedoch sehr gut mit denen überein, welche die aus dem Wallrath abgeschiedene Myristinsäure besessen hatte. Ich glaubte daher die Hauptmasse dieser beiden Säureportionen für Myristinsäure halten zu dürfen und hoffte, daß die Elementaranalyse darüber entscheiden würde. Ich habe

daher zwei solcher Analysen sowohl von der bei 45° als von der bei 48° C. schmelzenden Säureportion ausgeführt. Die Resultate derselben bestätigen die Richtigkeit meiner Vermuthung.

I. 0,2494 Grm. der bei 45° C. schmelzenden Säure lieferten 0,6726 Grm. Kohlensäure und 0,2756 Grm Wasser.

II. Aus 0,2065 Grm. erhielt ich 0,556 Grm. Kohlensäure und 0,2277 Grm. Wasser.

III. 0,2441 Grm. der bei 48° C. schmelzenden Säure gaben 0,6597 Grm. Kohlensäure und 0,2697 Grm. Wasser.

IV. 0,212 Grm. derselben Säure lieferten 0,5724 Grm. Kohlensäure und 0,2335 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,55	73,43	73,71	73,64	73,69 28 C
Wasserstoff	12,28	12,25	12,28	12,24	12,28 28 H
Sauerstoff	<u>14,17</u>	<u>14,32</u>	<u>14,01</u>	<u>14,12</u>	<u>14,04</u> 4 O
	100.	100.	100.	100.	100.

Die gewonnenen Zahlen stimmen genau mit der Zusammensetzung der Myristinsäure überein. Da daher nicht blofs die Eigenschaften, sondern auch die Zusammensetzung dieser Säure mit denen der Myristinsäure übereinkommt, so halte ich mich für berechtigt, den Hauptbestandtheil der analysirten Säure damit für identisch zu erklären, obgleich es mir nicht möglich gewesen ist, diese Säure ganz rein aus der Butter darzustellen, oder den Grad ihrer Verunreinigung zu prüfen.

Wenn nun in den Verseifungsproducten der Butter Myristinsäure enthalten ist, so muß die Butter selbst ein glycerinhaltiges Fett enthalten, welches man Myristin nennen kann.

Die Resultate dieser Untersuchung sind in Kürze folgende:

1) Die von Bromeis aus der Butter dargestellte Margarinsäure, welche, wenn auch nicht ganz rein, doch von Stearinsäure frei seyn sollte, ist ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure.

2) Die flüssige, nicht flüchtige Säure, welche in den Verseifungsproducten der Butter enthalten ist, besteht hauptsächlich aus gewöhnlicher Oelsäure, und nicht, wie dies Bromeis glaubte, aus einer von dieser verschiedenen Säure. Eine besondere Butterölsäure existirt nicht. Es ist also in der Butter gewöhnliches Olein enthalten.

3) In den Verseifungsproducten der Butter ist eine fette Säure enthalten, welche in ihrem Hydrate mehr als 38 Atome Kohlenstoff auf vier Atome Sauerstoff enthält. Diese Säure, die Butinsäure, ist höchst wahrscheinlich der Formel $C^{40}H^{40}O^4$ gemäß zusammengesetzt. Sie ist sehr schwer in kaltem Alkohol auflöslich und fällt bei der partiellen Fällung mit essigsaurer Talkerde mit den sich zuerst abscheidenden Säureportionen nieder. Ihr entspricht ein in der Butter enthaltenes Glycerin enthaltendes Fett, das Butin.

4) Neben Butinsäure ist aber in den Verseifungsproducten der Butter auch Stearinsäure enthalten, wenn auch nicht in vorwaltender Menge. Die Butter selbst enthält daher auch Stearin.

5) Die größte Masse der festen fetten Säuren aus der Butter besteht aber aus Palmitinsäure. Der größte Theil des festen Fetts der Butter ist also Palmitin.

6) Cocinsäure, d. h. eine bei etwas über 30° C. schmelzende, sehr leicht in Alkohol lösliche, mit Magnesia eine in diesem Lösungsmittel ebenfalls leicht lösliche Verbindung bildende Säure, kann in den Verseifungsproducten der Butter nicht aufgefunden werden.

7) Der am leichtesten in Alkohol lösliche Theil der festen fetten Säuren, welche durch Verseifung aus der Butter entstehen, ist Myristinsäure. In der Butter ist daher das Vorkommen von Myristin anzunehmen.

Wenn man die Resultate, welche Lerch ¹⁾ bei seiner Untersuchung der aus der Butter entstehenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren erhalten hat, mit den obigem

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 212.*

obigen combinirt, so wird man zu dem interessanten Resultate geführt, daß die Butter die Glycerinfette einer ganzen Reihe von Säuren enthält, welche der Fettsäurereihe angehören. Lerch fand in den Verseifungsproducten derselben vier Säuren:

- 1) Buttersäure $C^8 H^8 O^2$.
- 2) Capronsäure $C^{12} H^{12} O^2$.
- 3) Caprylsäure $C^{16} H^{16} O^2$.
- 4) Caprinsäure $C^{20} H^{20} O^2$.

Die Atomenzahl des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ist in diesen Formeln durch 4 theilbar. Von den Säuren, welche derselben Reihe angehören, deren Kohlenstoffatomanzahl aber nicht durch 4, sondern nur durch 2 theilbar ist, kommt keine in der Butter vor. Weder ist darin Waleriansäure, noch Oenanthylsäure, noch Pelargonsäure enthalten. Dasselbe gilt für die festen, fetten Säuren der Butter. Diese sind:

- 1) Myristinsäure $C^{28} H^{28} O^2$.
- 2) Palmitinsäure $C^{32} H^{32} O^2$.
- 3) Stearinsäure $C^{36} H^{36} O^2$.
- 4) Butinsäure $C^{40} H^{40} O^2$.

Die in ihrer Zusammensetzung zwischen diesen stehenden Säuren sind in der Butter nicht zu entdecken. Wenn nicht die Säure von der Formel $C^{24} H^{24} O^2$ ausfiele, so würden alle in der Zusammensetzung zwischen der Buttersäure ($C^8 H^8 O^2$) und Butinsäure ($C^{40} H^{40} O^2$) (diese selbst mit eingeschlossen) stehenden Säuren, deren Zusammensetzung durch die Formel $C^{4n} H^{4n} O^2$ ausgedrückt werden kann, in den Verseifungsproducten der Butter enthalten seyn.

Die Butter ist nicht das einzige Fett, in dem dieses Gesetz nachgewiesen ist. Görgy¹⁾ hat schon gezeigt, daß aus dem Cocosnufsöl, welches wie die Butter ein salbenartiges Fett ist, durch Verseifung nur solche Säuren entstehen, deren Kohlenstoffatomanzahl durch 4 theilbar ist. Er und Fehling fanden darin:

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 313*.

Poggendorff's Annal. Bd. XC.

- 1) Capronsäure $C^{12} H^{22} O^4$.
- 2) Caprylsäure $C^{16} H^{32} O^4$.
- 3) Caprinsäure $C^{20} H^{40} O^4$.
- 4) Pichurimalgsäure $C^{24} H^{48} O^4$.

Außerdem hat Görgey das Vorkommen der beiden folgenden Säuren in dieser fetten Substanz wahrscheinlich gemacht. Diese sind:

Myristinsäure $C^{28} H^{56} O^4$.

Palmitinsäure $C^{32} H^{64} O^4$.

Diese Umstände machen es wahrscheinlich, dafs in den Verseifungsproducten der Fette überhaupt nur solche Säuren vorkommen, deren Kohlenstoffatomanzahl durch 4 theilbar ist. Aus meinen Untersuchungen der Fette geht nicht nur hervor, dafs die wichtigste der Säuren, der man eine Formel zuschrieb, welche diesem Gesetze nicht unterworfen ist, ich meine die Margarinsäure, ein Gemenge zweier Säuren ist, die nicht von diesem Gesetze abweichen, sondern man darf aus denselben auch schliessen, dafs die Methoden, welche man bis zu meinen Arbeiten über die Fette zur Scheidung der fetten Säuren anwendete, nicht gestatteten, sich von der Reinheit derselben zu überzeugen. Es wird daher höchst wahrscheinlich, dafs, wo irgend aus den Fetten scheinbar Zwischenglieder der Säurereihe, deren Kohlenstoffgehalt durch 4 theilbar ist, dargestellt worden sind, von diesen Substanzen dasselbe gilt, was ich bei der Margarinsäure nachgewiesen habe, dafs sie nämlich aus einem Gemisch zweier jenem Gesetz entsprechender Säuren bestehen.

Deshalb wage ich auch die Vermuthung schon jetzt auszusprechen, dafs die aus dem Wallrath von mir dargestellten Säuren, welche ich Cetinsäure und Cocinsäure genannt habe und von denen die erstere aus $C^{30} H^{60} O^4$, die letztere aus $C^{26} H^{52} O^4$ zu bestehen schien, noch Gemenge gewesen sind. Die geringen Quantitäten dieser Säuren, welche ich aus dem Wallrath erhielt, hinderten mich alle die Versuche damit anzustellen, welche ihre vollkommene Reinheit hätten erweisen können. Auch hatte ich, als ich

die Untersuchung des Wallraths ausführte, noch nicht den Werth dieser Prüfung kennen gelernt; ich hatte die Gemengtheit der Margarinsäure noch nicht entdeckt.

Diese Umstände haben mich veranlaßt, aus einer grossen Menge Wallrath (10 Pfund) die fette Säure darzustellen und soll diese dazu dienen, die Natur der in Alkohol löslichen Bestandtheile derselben genauer auszumitteln, eine Arbeit, welcher ich mich demnächst unterziehen will.

In seinem Lehrbuch der physiologischen Chemie (2te Auflage 1853 S. 71) hat Lehmann einige Zweifel ausgesprochen gegen meine Angabe, daß die Margarinsäure ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure sey, welche zum Theil in dem eben Angeführten ihre Erledigung finden. Lehmann meint nämlich, daß, obgleich er die von mir für meine Ansicht beigebrachten Gründe als gewichtig anerkennt, es doch auffallend sey, daß in der Reihe der thierischen Fette, welche von der Cocinsäure bis zur Stearinsäure vollständig sey, gerade das Fett ausfallen sollte, welches der Margarinsäure entspräche. Dieser Einwurf fällt fort, wenn nicht nur das der Margarinsäure, sondern auch das der Cocinsäure und Cetinsäure entsprechende Fett ausfallen, wie das durch meine letzten Untersuchungen wahrscheinlich wird.

Lehmann's zweiter Einwand aber stützt sich auf die Untersuchungen von Patrick Duffy ¹⁾ über das Stearin, welcher gefunden hat, daß demselben Stearin unter gewissen Umständen verschiedene Schmelzpunkte gegeben werden können. Er meint offenbar, daß, wenn es mir gelang, aus der vermeintlichen Margarinsäure zwei Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt und von einem anderen Schmelzpunkt als die Margarinsäure darzustellen, diese drei Säuren dennoch identisch seyn könnten. Er übersieht jedoch gänzlich, daß ich nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch alle übrigen Eigenschaften und namentlich auch durch die Analyse ihre Verschiedenheit aufser Zweifel gesetzt habe.

1) *Quarterly journ. of the chemic. soc.* T. 5, p. 197* n. 303.*

Ebenso zweifelt Lehmann ¹⁾ an der Richtigkeit meiner Angabe, daß auch die Aethalsäure ein Gemenge mehrerer Säuren, darunter namentlich Stearinsäure und Palmitinsäure, sey, obgleich meine elementar-analytischen Untersuchungen der aus der vermeintlichen Aethalsäure gewonnenen Säuren ihre Verschiedenheit aufs Evidenteste nachweist. Die Behauptung, daß eine Menge von den gewissenhaftesten Forschern ermittelte Thatsachen, namentlich die von Fridau aufgefundenen, für die Existenz einer Aethalsäure sprechen, ist so unbestimmt und so wenig motivirt, daß man nicht weiß worauf sich Lehmann eigentlich stützt.

Wenn ich zwar zugeben muß, daß die Versuche der früheren Forscher vor meinen Arbeiten zur Annahme der Existenz einer Aethalsäure führen mußten, so darf ich doch behaupten, nicht nur daß die Resultate meiner Versuche sich in schneidenden Widerspruch mit denen der früheren Untersuchungen stellen, sondern auch daß sie Aufklärung darüber geben, wie es kommen konnte, daß die ausgezeichneten Männer, welche sich früher mit der Untersuchung der Fette beschäftigt haben, zu unrichtigen Resultaten gelangten. Es liegt dies allein darin, daß diesen die Mittel unbekannt waren, mit deren Hülfe ich Scheidungen von Stoffen möglich machte, die man bis dahin nicht zu scheiden vermochte.

Auch der Ansicht, daß die Arbeiten von Fridau den meinen widersprechen, muß ich entschieden entgegen treten. Dieser hat nämlich nur das Aethal und Verbindungen, die er daraus dargestellt, nicht aber die vermeintliche Aethalsäure selbst untersucht. Da nun das Aethal nach meinen Untersuchungen ein Gemenge von viel Aethal ($C^{32} H^{34} O^2$) mit wenig Stethal ($C^{36} H^{38} O^2$) ist, welche beide Körper als Alkoholarten betrachtet werden müssen, so muß die Zersetzungsweise beider unter analogen Umständen analog seyn. Fridau hat daher bei seinen Versuchen stets Gemenge analoger Producte von Aethal und Stethal untersucht. Da aber die Menge des letzteren im Verhältniß zu

1) Lehrbuch der physiolog. Chem. (1853) Bd. I, S. 69*.

der des Aethals nur gering ist, beide Körper aber in ihrer procentischen Zusammensetzung nicht sehr verschieden sind (ersteres enthält 79,34 Proc., letzteres 80,00 Proc. Kohlenstoff), so mußte Fridau bei der Elementaranalyse Zahlen erhalten, welche der Annahme des Radicals $C^{32}H^{33}$ in diesen Verbindungen nicht entgegen standen. Doch ist es auffallend, und das spricht gerade für die Richtigkeit meiner Untersuchungen, daß derselbe oft mehr Kohlenstoff in jenen Körpern fand, als die Formel verlangt, obgleich man sonst stets eine zu geringe Menge Kohlenstoff zu erhalten pflegt. So fand er beim Cetyljodür 54,58 Proc. statt 54,57 Proc.; beim Cetylsulphydrat 74,55 Proc. statt 74,42 Proc.; beim Cetylphenylamin 83,47 Proc. statt 83,28 Proc.; beim Bicytylphenylaminplatinchlorid 61,78 Proc. statt 61,03 Proc. Kohlenstoff.

Zu dieser Besprechung des von Lehmann über die Resultate meiner Arbeiten ausgesprochenen Urtheils hat mich namentlich die Betrachtung veranlaßt, daß durch nichts der Fortschritt der Wissenschaft und die Verbreitung neuer Entdeckungen mehr gehemmt wird, als durch in weit verbreiteten Lehrbüchern ausgesprochene absprechende Urtheile ohne gründliche Würdigung *aller* bekannten That-sachen. Sollte aber auch wirklich dadurch der allgemeinen Annahme meiner Entdeckungen ein Hemmschuh angelegt seyn, so bleibt mir doch die Ueberzeugung, daß die Wahrheit endlich durchdringen muß und wird.