Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf fette Körper

von Edmund Fremy.)

(Von dem Verfasser mitgetheilt.)

Schon seit langer Zeit ist es bekannt, daß die Schwefelsäure mit fetten Körpern eine Art von Verseifung eingeht, und man hat selbst dem Producte dieser Einwirkung den Namen *Schwefelsäure-Seife* (*savon sulfurique*) gegeben.

Marquer erwähnt in seinem Dictionnaire de Chimie einer *schwefelsauren Seife*. Braconnot und Caventou beschäftigten sich ebenfalls mit der Behandlung fetter Körper mit Schwefelsäure. Vorzüglich aber ist es Chevreul, welchem wir bestimmtere Angaben über diesen Gegenstand verdanken. Wir finden in seiner Abhandlung über die fetten Körper die Producte beschrieben, welche die Schwefelsäure

eine große Zahl von Analysen wiederholt und immer ähnliche Resultate erhalten hatten. nahmen wir an, daß das Stearin, betrachtet als Stearo-Glycerinsäure, ein Hydrat seyn und 2 Atome Wasser enthalten müsse, dieselbe Menge, welche die freie Stearinsäure enthält. — *Annales der Pharmacie* Bd. XIX. S. 264.

Wir geben diese Arbeit zur Vervollständigung der kurzen Notiz, welche wir in diesen *Annales* Bd. XIX. S. 206. mitgetheilt haben. Mit einer seltenen Ausdauer hat Herr Fremy Licht in einige der verwickeltsten Verhältnisse der Zersetzung organischer Körper gebracht, doch jetzt sehen wir, daß die Wirkung der Säuren auf die fetten Körper so gut wie unbekannt war, und jedem muß es klar werden, daß, wo man auch in der organischen Chemie angreifen mag, überall wird man wichtige und erfolgreiche Entdeckungen zu erwarten haben, namentlich wenn die strengste Gewissenhaftigkeit in der Erklärung der Erscheinungen stets mit der Elementaranalyse gleichen Schritt halt.

D.L.

in Berührung mit Oelen bildet. Er führt die Bildung von Fettsäuren, sowie eine Verbindung des Oels mit Säure an, welche er Sulfo-adipic-Säure nennt, und gedenkt endlich der höchst wahrscheinlichen Bildung von Glycerin.

Die Untersuchungen von Chevreul über diesen Gegenstand unterstützten mich wesentlich in der Erforschung der Thatsachen, welche vorzulegen ich im Begriffe bin, und nur indem ich denselben Weg einschlug, welchem er in seinen schönen Arbeiten über die Fettkörper gefolgt ist, gelang es mir, die oft zahlreichen Schwierigkeiten zu überwinden, welche die Untersuchung von Körpern darbietet, deren Studium ich zu meinem Zwecke gemacht hatte.

In dieser Abhandlung werde ich nur von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Oele sprechen, und mir als zweite Arbeit vorbehalten auch andere fette Körper denselben Versuchen zu unterwerfen. Doch mag jetzt schon erwähnt werden, daß fast alle Fettkörper, welche ich auf ähnliche Weise behandelt habe, sich nahezu wie die Oele verhielten. Obgleich ich verschiedene Oele der Einwirkung der Schwefelsäure unterworfen habe, so sind es doch vorzüglich das Olivenöl und das süße Mandelöl, welche mir zu den nachfolgenden Versuchen dienten, und ich werde ein- und für allemal das Verhalten des Olivenöls als Beispiel annehmen.

Vorerst glaube ich noch auf die Zusammensetzung dieses Oels zurückkommen zu müssen, um die Art der Einwirkung, welche die Schwefelsäure auf dasselbe ausübt, verständlicher zu geben.

Man weiß, daß dieses Oel einen flüssigen und einen festen Körper, das Olein und das Margarin, enthält. Die Versuche, welche man über die Verseifung des Oels angestellt hat, und die ich mit aller Sorgfalt wiederholt habe, belehren uns, daß aus dem Oele hierbei zwei Säuren, die Olein- und Margarin-säure, und außerdem noch Glycerin entstehen, wonach sich

dasselbe als oleinsaures und margarinsaures Glycerin betrachten ließe. Wenn man nun das Oel mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so wird es in seine drei Bestandtheile zerlegt, indem die Schwefelsäure sich mit den beiden Fettsäuren zu zwei neuen Säuren verbindet, welche ich Sulfomargarinsäure und Sulfooleinsäure nennen werde. Das Glycerin verbindet sich ebenfalls mit Schwefelsäure, und bildet die Sulfoglycerinsäure, welche Pelouze in der letzteren Zeit untersucht hat.

Ich gehe nun zu den Einzelheiten der Versuche über. Man kann ein bis zwei Pfunde Olivenöl in Behandlung nehmen, ohne dasselbe mit einer Kältemischung umgeben zu müssen, um eine Temperaturerhöhung zu verhindern, welche die Entwicklung von schwelliger Säure veranlassen würde. Ich habe gefunden, daß man dem Oele nur sein halbes Gewicht concentrirter Schwefelsäure, jedoch in kleinen Mengen und in Absätzen von einigen Minuten, hinzuzusetzen braucht, um bei Befolgung dieser Vorsichtsmaßregeln der Entwicklung auch der kleinsten Spuren von schwelliger Säure vorzubeugen.

Während dieses Verfahrens hat sich das Oel ein wenig gefärbt, und ist seiner Masse nach sehr dick geworden. Man muß das Ganze nun mit seinem zweifachen Volumen Wasser behandeln, worauf die beiden Säuren, die Sulfomargarin- und Sulfooleinsäure, in Gestalt eines dicken Syrups auf der Oberfläche schwimmend erscheinen, während die Sulfoglycerinsäure mit der überschüssigen Schwefelsäure in dem Wasser aufgelöst bleibt. Man kann die Anwesenheit dieser Säure leicht nachweisen, wenn man das Wasser, welches davon aufgelöst enthält, mit kohlensaurem Kalk sättigt, wodurch man sulfoglycerinsauren Kalk erhält.

Man kann die Sulfomargarin- und Sulfooleinsäure durch zwei- bis dreimaliges Waschen von einem Ueberschuß an

Schwefelsäure befreien, indem diese in Wasser sonst sehr löslichen Säuren bei Gegenwart von Schwefelsäure unlöslich sind. In reinem Wasser aufgelöst besitzen diese beiden Säuren einen anfangs fetten, dann stark bitteren Geschmack. In Alkohol sind sie ebenfalls löslich. Mit Kali bilden sie lösliche, mit Natron, Ammoniak und anderen Basen unlösliche Salze.

Die Trennung dieser beiden Säuren ist mir unmöglich gewesen, und ich denke man wird die Ursache dieser Unmöglichkeit leicht einsehen, wenn man erst weiß, daß diese Körper schon unter den schwächsten Einflüssen sich zersetzen. Ich werde nichtsdestoweniger im Verlaufe dieser Abhandlung die Eigenschaften und die Zusammensetzung einer der beiden Säuren geben, deren Bildung mir gelang, indem ich eine Fettsäure geradezu mit Schwefelsäure behandelte. Die in diesem Falle entstehende Säure ist mit der durch Behandlung des Oels mit Schwefelsäure erhaltenen identisch.

Ich habe erwähnt, daß die Sulfomargarin- und Sulfoleinsäure in Wasser löslich seyen. Die Wirkung dieses Lösungsmittels auf die Bestandtheile derselben ist jedoch der Art, daß sie eine Zersetzung derselben herbeiführt. — Schon durch kaltes Wasser werden sie nach längerer Zeit in Fettsäuren und Schwefelsäure zerlegt, während kochendes Wasser dieselbe Zersetzung augenblicklich hervorbringt.

Die Fettsäuren, welche durch die Zersetzung der Sulfomargarin- und Sulfoleinsäure in der Kälte entstehen, sind jedoch nicht dieselben, welche bei der Zersetzung dieser Säuren in der Hitze erzeugt werden.

Ich verbreite mich zunächst über die bei der Zersetzung in der Kälte entstehenden Säuren, welche ich *Metamargarinsäure* und *Metaoleinsäure* genannt habe.

Metamargarinsäure.

Ueberläßt man eine Auflösung der Sulfomargarin- und Sulfocoleinsäure sich selbst, so bemerkt man nach einigen Stunden eine Trübung, indem ein Gemische von Metamargarin- und Metaoleinsäure einen Bodensatz bildet, welcher sich immer vermehrt, so daß nach einigen Tagen die Zersetzung beinahe vollständig ist.

Die Metamargarinsäure wird von der Metaoleinsäure mit Hülfe der Presse auf das Leichteste getrennt. Diese Reinigung ist um so leichter auszuführen, als die Metaoleinsäure nur wenig Metamargarinsäure aufgelöst hält. Eine vollkommene Reinigung der Margarinsäure erreicht man durch wiederholtes Umkrystallisiren derselben in Alkohol. Aus der Auflösung in Letzterem erhält man sie in schönen, vollkommen weißen Krystallen, welche zweierlei Gestalt annehmen. Zuweilen sah ich sie in glänzenden Schuppen sich niederschlagen, während man jedoch in den meisten Fällen dieselben zu rundlichen Warzen vereinigt erhält, ein Unterschied der Krystallbildung, der lediglich durch die Concentration der Auflösung bedingt ist.

Die so erhaltene Metamargarinsäure ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether. Ihr Schmelzpunkt ist bei 50°. Zur Bestimmung meiner Schmelzpunkte nehme ich den Augenblick, wo der Körper aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, und mit Hinweisung auf Chevreul, der dasselbe Verfahren angenommen hat, enthalte ich mich aller weitern Auseinandersetzungen der Vortheile, welche es vor Andern darbietet.

Läßt man die Metamargarinsäure langsam erkalten, so krystallisirt sie in glänzenden, verworrenen Nadeln.

Ich fand für diese Säure folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.		
Verwendete Säure =	0,203	0,214	0,237		
Wasser . . . =	0,235	0,244	0,271		
Kohlensäure . . =	0,552	0,50	0,645		
woraus man in 100 Theilen findet:					
	I.	II.	III.	Atome.	Theorie.
C =	75,00	74,906	75,2	70	75,109
H =	12,69	12,650	12,6	140	12,262
O =	13,31	12,444	12,2	9	12,629
	100,00	100,000	100,0		100,000.

Man sieht hieraus, daß diese krystallisirten Säuren ein Atom Wasser mehr als die Margarinsäure enthalten. In den Salzen besitzt diese Säure jedoch mit der Margarinsäure genau dieselbe Zusammensetzung.

Ich habe von denselben das Bleisalz und das Silbersalz untersucht:

I.			
Bleisalz	= 0,294		
Darin enthaltene Säure =	0,224		
Wasser	= 0,262		
Kohlensäure	= 0,637.		
II.		III.	
Silbersalz =	0,361	Silbersalz =	0,271
Säure . . =	0,258	Säure . . =	0,190
Wasser . =	0,310	Wasser . =	0,225
Kohlensäure =	0,733.	Kohlensäure =	0,534.

Aus diesen Analysen leitet man folgende Zusammensetzung ab:

	I.	II.	III.	Atome.	Theorie.
C =	78,5	78,6	77,8	70	78,38
H =	13,3	12,9	13,1	134	12,59
O =	8,2	8,5	9,1	6	9,03
	100,0	100,0	100,0		100,00.

Die Atomgewichtbestimmungen dieser Säuren wurden aus den Analysen der Blei-, Silber-, Kalk- und Baryt-Salze genommen. Ich muß jedoch gestehen, daß alle Sättigungscapacitäten, welche ich genommen habe, die Annahme des Atomgewichtes dieser Säure $= 6787$ oder gleich dem doppelten Atomgewicht der Margarinsäure bestimmten. In den metamargarinsauren Kali- und Natronsalzen habe ich immer diese Menge von Säure auf ein Atom der Basis gefunden.

Metamargarinsaures Kali. Man erhält dieses Salz bei dem freiwilligen Verdunsten einer Lösung desselben in Alkohol in kleinen, harten Körnern, welche mit dem margarinsauren Kali keine Aehnlichkeit haben. Die Zusammensetzung desselben wird durch einen großen Ueberschuß von Kali in der geistigen Lösung nicht verändert, sondern man findet immer 6787, verbunden mit einem Atom Basis.

Ich füge hier die Analyse dieses Salzes an:

Salz $= 0,525$

Schwefelsaures Kali $= 0,078$

Kali $= 0,042$

Säure $= 0,483$

Atomgewicht . . . $= 6783.$

Das neutrale metamargarinsaure Kali ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich. Es schmilzt noch ehe es zersetzt wird.

Metamargarinsaures Natron und Ammoniak krystallisiren etwa auf dieselbe Weise wie das Kalisalz. Die übrigen Salze dieser Säure sind unlöslich und bieten nichts Eigenthümliches dar. Metamargarinsaurer Kalk und Baryt fallen zuweilen mit Wasser verbunden nieder.

Metaoleinsäure.

Die Metaoleinsäure wird durch freiwillige Zersetzung der Sulfoleinsäure erhalten, und man trennt sie leicht von der

Margarinsäure, welche sie enthalten kann, indem man sie einer Temperatur von -2° bis -3° aussetzt. Die Reinigung dieser Säure ist deshalb um so leichter, als sie bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst wenig Metamargarinsäure aufgelöst erhalten kann.

Sie ist gewöhnlich flüssig, gelblich gefärbt, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, in Alkohol aber nur sehr wenig löslich.

Die letztere Eigenschaft ist in der Art von Wichtigkeit, als sie dient die Metaoleinsäure von der Oleinsäure zu unterscheiden, welche sich bekanntlich in Alkohol in allen Verhältnissen löst. Der Destillation unterworfen zersetzt sie sich unter Bildung von Producten, von welchen ich im Verlaufe dieser Abhandlung noch sprechen werde.

Die Metaoleinsäure besitzt folgende Zusammensetzung:

Säure = 0,209

Wasser = 0,225

Kohlensäure = 0,573.

In 100 Theilen:	Atome.	Theorie.
C = 75,8	70	75,9
H = 11,9	128	11,3
O = 12,3	9	12,8
<hr/> 100,0		<hr/> 100,0

woraus man sieht, daß diese Säure zwei Atome Wasser mehr als das Hydrat der Oleinsäure enthält, welches durch $C_{70}H_{128}O_9$ ausgedrückt wird.

Ich habe die Säure auch in Verbindung mit Basen analysirt und führe hier die Analyse des metaoleinsauren Silberoxydes an:

Salz . . = 0,283

Säure . . = 0,223

Wasser . = 0,249

Kohlensäure = 0,623.

In 100 Theilen:	Atome.	Theorie.
C = 77,2	70	77,3
H = 12,2	126	11,3
O = 10,6	8	11,4
<hr/> 100,0		<hr/> 100,0.

Nimmt man demnach 6936,2 als Atomgewicht dieser Säure an, so verliert sie, indem sie sich mit Basen verbindet, ein Atom Wasser.

Diese Zahl ist übrigens auch dieselbe, welche ich aus den Sättigungscapacitäten erhalten habe.

Man wird einsehen, mit welchen Schwierigkeiten ich bei der Bestimmung des Atomgewichts zu kämpfen hatte, da er mir durchaus unmöglich war, ein krystallisirtes metaoleinsaures Salz zu erhalten. Die Salze des Kali, Natrons und Ammoniaks sind die einzigen löslichen Salze, und zeigen keine Neigung zur Krystallisation.

Nachdem ich hiermit die beiden Fettsäuren, welche sich durch Zersetzung der Sulfomargarin- und Sulfooleinsäure in der Kälte erzeugen, beschrieben habe, komme ich auf meine frühere Bemerkung zurück, daß nämlich die Zersetzung ganz anderer Art ist, wenn die Sulfomargarin- und Sulfooleinsäure einer Temperatur von 100° angesetzt werden.

In diesem Falle findet eine augenblickliche Zersetzung in 2 neue Fettsäuren Statt, welche ich, wegen ihres größern Wassergehaltes als die vorbergehenden, *Hydomargarin-* und *Hydrocleinsäure* genannt habe.

Ihre Darstellung ist sehr einfach. Wenn man die Auflösungen der Sulfomargarin- und Sulfooleinsäure kochen läßt, so sind sie in wenigen Minuten vollständig zersetzt. Die beiden Fettsäuren werden sodann unter die Presse gebracht, um die Hydromargarinsäure vollkommen frei von Hydrocleinsäure zu erhalten, zu welchem Zwecke ich mitunter bei einer Temperatur von 20° bis 30° presste. Zur vollständigen Reinigung

dieser Säure ist jedoch ein mehrmaliges Umkrystallisiren derselben in Alkohol erforderlich, indem die Hydrooleinsäure bei weitem löslicher in demselben ist, als die Hydromargarinsäure.

Hydromargarinsäure.

Die Hydromargarinsäure, welche man auf diese Weise erhält, ist weiß, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt daraus in dicken, länglichen Warzen. Ihr Schmelzpunkt ist bei 60° gefunden worden. Läßt man sie nach dem Schmelzen erkalten, so gesteht sie zu einer undurchsichtigen, aber krystallinischen Masse, welche mit der geschmolzenen Metamargarinsäure nicht verwechselt werden kann, da diese beinahe durchsichtig, erstere aber vollkommen undurchsichtig ist.

Ihre Zusammensetzung ist wie folgt:

	I.	II.	III
Säure . .	= 0,164	0,248	0,254
Wasser .	= 0,297	0,285	0,283
Kohlensäure	= 0,705	0,663	0,675.

Demnach in 100:

	I.	II.	III.	Atome.	Theorie.
C =	73,82	73,91	73,49	70	73,93
H =	12,46	12,75	12,36	142	12,24
O =	13,72	13,34	14,15	10	13,83
	100,00	100,00	100,00		100,00

Mit Basen verbunden gibt diese Säure ein Atom Wasser ab, wie aus der Analyse der Salze hervorgeht, welche ich hier anführen will:

I.

Hydromargarinsaures Bleioxyd	= 0,290
Säure darin	= 0,222
Wasser	= 0,257
Kohlensäure	= 0,605.

II.		III.	
Hydromarg. Silber	= 0,204	Hydromarg. Silber	= 0,290
Säure darin . .	= 0,241	Säure darin . .	= 0,212
Wasser . . .	= 0,278	Wasser . . .	= 0,237
Kohlensäure . .	= 0,655.	Kohlensäure . .	= 0,575.

In 100 Theilen entsprechen diesen Analysen:

I.	II.	III.	Atome.
C = 75,2	75,14	74,98	70
H = 12,8	12,80	12,40	140
O = 12,0	12,06	12,62	9

Das Atomgewicht dieser Säure habe ich aus dem Silber-, Blei- und dem Kalksalze bestimmt, und dieselben Rücksichten, deren ich bei der Metamargarinsäure erwähnt habe, bestimmten mich das Atomgewicht dieser Säure auf 7122 festzusetzen.

Alle krystallisirten hydromargarinsauren Salze sind aus einem Atom Basis und einer Säuremenge gebildet, welches durch 7122 vorgestellt wird. Man erhält diese Zahl aus den Analysen des hydromargarinsauren Kali, Natron und Ammoniaks, welche krystallisirt sind.

Bei der Destillation zersetzt sich die Hydromargarinsäure, und geht wieder in Metamargarinsäure über, und ich führe deshalb die Analyse einer Säure an, welche durch Destillation aus vollkommen reiner Hydromargarinsäure erhalten wurde, die dabei gänzlich in Metamargarinsäure überging, während zugleich eine augenfällige Entwicklung von Wasser stattfand.

In 100:

Säure . .	= 0,266	C = 75,23
Wasser .	= 0,300	H = 12,60
Kohlensäure	= 0,731.	O = 12,17.

Das hydromargarinsaure Kali krystallisirt aus Alkohol in derben Warzen.

Bei all den verschiedenen Proben dieses Salzes, welche

ich der Analyse unterworfen habe, fand ich immer, daß mit einem Atom der Basis sich 7122 Gewichtstheile Säure verbunden hatten. Das Salz bot dieselbe Zusammensetzung dar, auch wenn es aus einer wässerigen, sehr alkalischen Lösung krystallisirt war. Das hydromargarinsäure Kali kann ohne Veränderung geschmolzen werden. In Wasser ist es zwar wenig löslich, doch wird durch einen Ueberschuß von Alkali seine Löslichkeit sehr vermehrt.

Hydromargarinsäures Natron und Ammoniak krystallisiren ebenfalls mit Leichtigkeit aus Alkohol, in Gestalt von kleinen, krystallinischen Körnern. Alle übrigen hydromargarinsäuren Salze sind in Wasser gar nicht, und in Alkohol nur sehr wenig löslich.

Hydrooleinsäure.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist diese Säure ein Zersetzungsproduct der Sulfoleinsäure, bei einer Temperatur von 100°. Es genügt, dieselbe längere Zeit einer kälteren Temperatur auszusetzen, um sie von noch etwas anhängender Hydromargarinsäure befreit zu erhalten. Die aufgelöste Hydromargarinsäure beträgt übrigens sehr wenig, denn bei einer Behandlung des Olivenöls, zu welcher drei Pfund desselben verwendet wurden, gelang es mir, zwei Pfund Hydromargarinsäure und folglich etwa ein Pfund Hydrooleinsäure zu erhalten.

Die Hydrooleinsäure bietet in reinem Zustande folgende Eigenschaften dar: sie ist etwas gefärbt, und besitzt immer einen ätherartigen Geruch; in Wasser ist sie unlöslich, während sie vom Alkohol in jedem Verhältniß aufgenommen wird, wodurch sie allein schon von der Metaoleinsäure hinreichend unterschieden ist.

Ihre Zusammensetzung ist:

	I.	II.
Säure . .	$\approx 0,246$	$0,242$
Wasser .	$\approx 0,262$	$0,260$
Kohlensäure	$\approx 0,658$	$0,651$

entsprechend in 100 Theilen ausgedrückt:

	I.	II.	Atome.	Theorie
C $\approx$	73,9	74,38	70	74,47
H $\approx$	11,7	11,92	130	11,62
O $\approx$	14,4	13,70	10	13,91
	100,0	100,00		100,00.

Mit den Oxyden des Bleies und Silbers verbunden, verliert sie Wasser und gibt:

I.	II.
Silbersalz $\approx 0,219$	Bleisalz . $\approx 0,245$
Säure . . $\approx 0,175$	Säure . . $\approx 0,218$
Wasser . $\approx 0,197$	Wasser . $\approx 0,238$
Kohlensäure $\approx 0,478$	Kohlensäure $\approx 0,594$

Woraus man für 100 findet:

	I.	II.	Atome.	Theoric.
C =	75,5	75,33	70	75,9
H =	12,4	11,86	128	11,3
O =	12,1	12,81	9	12,8
	100,0	100,00		100,0.

Man wird hier leicht einen Unterschied zwischen den erhaltenen und den aus der Theorie abgeleiteten Zahlen finden. Dieß findet seine Ursache in der großen Schwierigkeit, welche die Analyse dieser Salze darbietet. Man erhält sie alle in einem syrupartigen Zustande, was ihre Austrocknung und besonders ihre Verbrennung ausnehmend schwierig macht. Ihr Atomgewicht habe ich ≈ 7028 gefunden.

Die hydrooleinsäuren Salze haben mit denen der Meta-oleinsäure sehr viele Analogie, obgleich die hydrooleinsäuren

Kali-, Natrium- und Ammoniak-Salze in Wasser bei weitem löslicher sind, als die entsprechenden metaoleinsäuren Salze

Wird die Hyarooleinsäure der Destillation unterworfen, so wird sie auf dieselbe Weise wie die Metaoleinsäure zer-
setzt, und was von der Einen gesagt wird, ist durchgehends auch auf die Andere anwendbar.

Wenn die Destillation der Hydröoleinsäure vorsichtig an-
gestellt wird, indem man für die Verdichtung der Producte
Sorge trägt, so findet eine ziemlich regelmäßige Entwicklung
von reiner Kohlensäure Statt. und in der Vorlage sieht man
eine kleine Menge von Wasser sich ansammeln, auf welcher
eine ölige Schicht bemerkbar ist. Diese Schicht wird vor-
nehmlich von zwei flüssigen Kohlenwasserstoffen gebildet, die
mit dem ölbildenden Gase gleiche elementare Zusammensetzung
haben. aber auf andere Weise verdichtet sind. Die eine Ver-
bindung kocht bei 55° , die Andere bei 110

Ich habe Erstere *Olein*, die Letztère *Elain* genannt. Diese
Namen wählte ich in der Ueberzeugung, daß sich diese Pro-
ducte in allen Fällen bilden, wo Oel oder Oleinsäure destil-
lirt werden. Ich beschreibe hier den Weg, welchen ich ein-
geschlagen habe, um ihre Trennung zu bewerkstelligen.

Vorerst begann ich mit der Destillation der ölartigen
Schleht bei einer Temperatur von 150 wodurch das Olein
und Elain von einem empyreumatischen Oele befreit werden,
welches sich immer bildet. Hierauf wurden sie mit einer
ziemlich verdünnten Auflösung von Kali geschüttelt, um einige
Spuren flüchtiger Fettsäuren zu entfernen, womit sie begleitet
sind, und sodann das Ganze mit Chlorcalcium digeriet. Nach-
dem sie so von allen freuden Stoffen befreit waren, blieb
mir, um beide von einander zu trennen, kein anderer Weg,
als die Verschiedenheit ihrer Kochpunkte zu benutzen, und
es ist nicht zu sagen wieviel wiederholter Destillationen es
bedurfte, um diese Körper rein zu erhalten. Man glaubt nicht

wie schwierig die Trennung dieser beiden flüchtigen Stoffe ist, obgleich sie mit einem Unterschiede von 50° kochen. Nichtsdestoweniger wurden sie endlich vollkommen rein und mit beständigem Kochpunkte erhalten. Bevor sie zur Analyse verwendet wurden, brachte ich immer etwas Kalium hinzu, da ich fand, daß man auf diese Weise eine Destillation über dieses Metall ersparen kann, welche zur gänzlichen Reinigung derselben erforderlich ist.

Olein.

Das Olein ist vollkommen weiß, flüssig, leichter als Wasser, sehr dünnflüssig, von durchdringendem, arsenikartigem, nauseösem Geruch. Es ist sehr entzündlich und verbrennt mit einer Flamme, die zuweilen ins Grünliche spielt. In Wasser ist es kaum, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Schwefelsäure scheint keine Einwirkung auf dasselbe auszuüben. Sein Kochpunkt ist bei 55° . Auf die Lebensverrichtungen scheint es einen nachtheiligen Einfluß auszuüben, denn Vögel, welche einige Zeit dessen Dämpfe einathmeten, fielen todt hin.

Bei der Analyse gab es folgende Zahlen:

Olein . .	= 0,708	In 100:	Atome.	Theorie.
Wasser . .	= 0,276	C = 85,72	C	85,95
Kohlensäure	= 0,645	H = 14,73	H 2	14,05.
		<hr/> 100,45.		

Die Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes gab folgendes Resultat:

Kugel mit Luft . . .	= 46,540
Kugel mit Dampf . .	= 46,809
Inhalt der Kugel . .	= 180,8 C. C.
Zurückgebliebene Luft .	= 3, C. C.
Barometer	= 0,771 M.
Thermometer	= 14,5.

Berechnet man noch die Zahlen, so findet man die Dichtigkeit gleich 2,875. Nimmt man an, daß das Volumen durch C_3H_6 dargestellt wird, so fände man 2,942. Bei andern Dichtigkeitsnahmen habe ich mitunter 3,12 und 3,05 erhalten, was einer schwer zu entfernenden Spur von Elain zugeschrieben werden muß.

Das Olein verbindet sich in der Kälte mit Chlor und bildet ein flüssiges Chlorür von ätherartigem Geruch, welches ich jedoch erst wenig untersucht habe, da ich einer hinlänglichen Menge reinen Oleins entbehrte. Die Schwefelsäure scheint indessen, selbst bei der Kochhitze, das Olein unangetastet zu lassen.

Elain.

Dieser Körper ist weiß, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, in Alkohol weniger löslich als das Olein, von durchdringendem Geruch, der sich von dem des Oleins nur wenig unterscheidet. Das Elain brennt mit einer schönen weißen Flamme; es kocht bei 110° . Es ist leichter als Wasser, und wird, wie es scheint, von Schwefelsäure nicht angegriffen.

Analyse des Elains:

	Atome.	Theorie.
C = 85,40	C	85,95
H = 14,66	H 2	14,05
100,04		100,00.

Bei der Dichtigkeitsbestimmung seines Dampfes erhielt ich:

Kugel mit Luft . . .	=	45,756
Kugel mit Dampf . .	=	46,261
Inhalt der Kugel . .	=	196, C. C.
Barometer	=	0,772 M.
Thermometer	=	16,
Dichtigkeit	=	4,488, welche einem

Volumen gleich C^3H^{10} entspricht, und berechnet 4,904 geben mußte. Man wird zugeben, daß es sehr schwierig ist, eine genauere Dichtigkeitsnahme zu erreichen, denn trotz aller Vorsicht bei der oben erwähnten Scheidung des Elains von Spuren des darin enthaltenen Oleins, dürfte diese doch mitunter unmöglich seyn.

Mit dem Chlor verbindet sich das Elain zu einem flüssigen Chlorür.

Ich habe dieses Chlorür erhalten, indem ich das Elain einem Strom des Gases aussetzte, wobei eine große Wärmeentwicklung stattfand. Ich brachte zu diesem Endzwecke Elain in eine tubulirte Retorte und destillirte dasselbe in einem Chlorgasstrom. Das von anhängender Salzsäure befreite Elainchlorür ist schwerer als Wasser, und scheint sich nicht in demselben aufzulösen. Es besitzt einen ätherartigen Geruch, und brennt mit intensiv grüner Flamme. Es wurde aus gleichen Volumen Chlor und Elain bestehend gefunden.

Die Analyse gab Folgendes:

Elainchlorür	=	0,309
Wasser	.	= 0,259
Kohlensäure	=	0,632.

Chlorbestimmung:

Elainchlorür	=	0,383
Chlorsilber	=	0,519
Chlor	.	= 0,127.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

	Atome.	Theorie.
C . . = 56,5	C 5	57,4
H . . = 9,3	H 10	9,4
Chlor = 33,3	Cl	33,2
	99,1	100,0.

Dies wären also die Producte der Destillation der Metaelcin- und Hydrooleinsäure. Es würde sehr zu wünschen

seyn, der Zusammensetzung dieser beiden Kohlenwasserstoffe auch das Wasser und die Kohlensäure hinzufügen zu können, deren Bildung ich zu gleicher Zeit nachgewiesen habe, und durch eine Formel die Zerfallung jener Körper in diese Producte zu versinnlichen. Es ist aber gewiß, daß dergleichen Formeln nur dann von Werth sind, wenn sie sich auf genaue Angaben der Mengen der gebildeten Producte stützen, welches mir in dem vorliegenden Falle unmöglich gewesen ist.

Wenn, wie Alles uns annehmen läßt, die Fettsäuren bei einer höhern Temperatur zersetzt, die Bildung solcher Kohlenwasserstoffgase veranlassen, die sich bei der Zersetzung der Oele in der Rothglühhitze erzeugen, so scheint es mir nicht uninteressant, aus ein und demselben Körper isomere Kohlenwasserstoffe entstehen zu sehen, die jedoch bei den verschiedenen Temperaturen, welchen sie ihre Entstehung verdanken, verschiedene Verdichtung erleiden.

Es bleibt mir endlich nur noch die Aufzählung einiger Versuche über die Verbindung der Schwefelsäure mit den Fettsäuren zu erwähnen übrig, und da die Untersuchung der durch Zersetzung dieser Säuren gebildeten Körper der Zweck dieser Abhandlung ist, werde ich die Analyse eines derselben anführen.

Ich habe indessen gefunden, daß alle Fettsäuren die Eigenschaft besitzen, sich mit der Schwefelsäure zu verbinden, und bin deshalb der Meinung, daß das Studium dieser Verbindung der Gegenstand einer besondern Untersuchung zu werden verdient, welcher ich mich nächstens zu unterziehen gedenke.

Die flüssigen Fettsäuren verbinden sich am leichtesten, und zwar in der Kälte, mit der Schwefelsäure, und die neu gebildeten Säuren bestehen dann gewöhnlich aus einem Atom Fettsäure und 1 At. Schwefelsäure. Ich fand ferner, daß diese Säuren gleiche Eigenschaften mit jenen besitzen, welche

sich bilden, wenn geradezu Oel mit Schwefelsäure behandelt wird, und es ist sehr wahrscheinlich, daß die, entweder aus dem Oele, oder aus den bloßen Fettsäuren dargestellten Säuren nur durch verschiedenen Wassergehalt sich unterscheiden.

Ich gehe zur näheren Beschreibung einer solchen Säure, die durch Behandeln der *Metaoleinsäure* mit Schwefelsäure erhalten wurde, über.

Die Verbindung findet unter Wärmeentwicklung Statt, so daß man das Gefäß, in welchem sie vorgeht, mit einer Kältemischung umgeben muß. Die hier gebildete Sulfooleinsäure kann selbst wiederholt mit Wasser gewaschen werden, da ein Ueberschuß an Schwefelsäure ihre Auflösung in Wasser verhindert.

Zuletzt wird die Säure durch das Wasser zersetzt, und wenn diese Zersetzung in der Kälte vor sich geht, so ist das Product *Metaoleinsäure*, während sich bei Anwendung von Wärme *Hydrooleinsäure* bildet. Die Auflösung dieser Säure besitzt einen sehr bitteren Geschmack, und scheint keine Krystalle zu liefern. Ich habe sie mit Basen verbunden analysirt, und führe hier die Analyse des Barytsalzes an:

Sulfooleinsaurer Baryt	=	0,306
enthält Säure . . .	=	0,251
gibt Wasser . . .	=	0,264
Kohlensäure . . .	=	0,656.

Bestimmung der Schwefelsäure:

Salz	=	0,697
schwefelsaurer Baryt	=	0,102
Schwefelsäure . .	=	0,035

woraus man für 100 die Zusammensetzung findet:

C	=	72,2
H	=	11,6
O	=	10,1
SO ₃	=	6,1

was folgender Formel entspricht:

und dieser Theorie nach würde die Zusammensetzung in 100 Theilen seyn:

$$\text{C} = 71,9$$

$$\text{H} = 10,5$$

$$\text{O} = 10,9$$

$$\text{SO}_2 = 6,7.$$

Man sieht leicht, daß diese Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_{38} \text{H}_{120} \text{O}_8 + 3(\text{H}_2\text{O}) + \text{SO}_2$ ausgedrückt werden kann, nämlich durch Oleinsäure, Wasser und Schwefelsäure. Bei der ausgedehnteren Untersuchung, welche ich auf die Verbindungen der Fettsäuren mit der Schwefelsäure zu verwenden gedenke, werde ich von der freiwilligen Zersetzung der Sulfoleinsäure mit Alkohol snrechn, da dieselbe, nach einigen vorläufigen Versuchen, merkwürdig zu seyn scheint,

Untersuchung der Amniosflüssigkeit eines dreimonatlichen Pferdefötus;

von C. Vogt in Bern.

Ein Stute, wovon die Flüssigkeit genommen war, litt an Lähmung des Rückenmarks und der hinteren Extremitäten. Sie wurde deshalb getödtet, die Geschlechtstheile herauspräparirt und die Amniosflüssigkeit vorsichtig durch ein Röhrchen abgezapft. Aus Unvorsichtigkeit des Dieners war die Allantoisflüssigkeit leider verloren gegangen.

Ich erhielt die Flüssigkeit etwa zwei Stunden nach dem Tode des Thieres durch die Güte des Herrn Professor Gerber. — Sie hat einen nur sehr schwachen, thierischen Geruch, eine gelbliche Farbe, war aber ganz hell und klar. Ihr