Untersuchung des Gänsefettes und der Oelsäure; von Dr. *Johann Gottlieb* *).

Unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Fettarten und fetten Säuren sind in neuerer Zeit bedeutend erweitert worden, und namentlich waren es die gewöhnlicheren festen fetten Säuren, welche, einer gründlichen Untersuchung unterworfen, die Aufmerksamkeit des Chemikers von Neuem auf diesen Gegenstand lenkten. Dieser Untersuchung folgten auch manche, welche die Feststellung der Constitution der Fette zum Zwecke hatten, oder die Zusammensetzung eines Fettgemenges bestimmten Ursprungs ausmitteln sollten. In letzterer Hinsicht schien es nicht unwichtig, die Zusammensetzung des Gänsefettes näher kennen zu lernen, da dieses so häufig als Nahrungsmittel verwendet wird.

Ich habe daher auf Aufforderung des Hrn. Prof. Redtenbacher in dessen Laboratorium eine Untersuchung der näheren Bestandtheile des Gänsefettes vorgenommen. Allein meine Versuche mußten bald eine weitere Ausdehnung erhalten, da sich im Verlaufe der Arbeit manche Erscheinungen, ja Widersprüche ergaben, welche vorerst der Erläuterung bedurften, um dann über die Zusammensetzung des fraglichen Fettes die nöthig gewordene Aufklärung zu geben. Die Versuche, welche ich zur

*) Hr. Prof. Redtenbacher bemerkt bei der Uebersendung obiger Abhandlung des Hrn. Dr. Gottlieb folgendes: »Ich glaube, daß durch diese Untersuchung unsere Kenntniß über die Natur der Oelsäure wesentlich gefördert worden ist. Ein Hauptverdienst derselben, was nicht Anerkennung genug verdient, ist dabei, daß Hr. Dr. G. während eines Zeitraumes von zwei Jahren nicht müßlos wurde, und trotz der großen Schwierigkeiten, welche die Bestimmung des Atomgewichtes der fetten Säuren und namentlich des der Oelsäure mit sich führen, nicht ermüdete.«

D. Red.

Aufhellung der von mir gefundenen Thatsachen anstellte, führten zu allgemeineren, die Eigenschaften der Fette nach mancher, der ursprünglichen Untersuchung fremden, Richtung erläuternden Resultaten, welche ich im Folgenden in der Weise mitzutheilen beabsichtige, daß ich die Untersuchung des Gänsefettes, als den Ausgangspunkt feststellend, die Fragen, deren Lösung nöthig oder wichtig geworden, daran knüpfte.

Gänsefett, Talgsäure und Margarinsäure.

Die äußeren Eigenschaften des Gänsefettes sind zu bekannt, als daß sie einer näheren Beschreibung benöthigten; ich kann mich daher mit der Darstellung der chemischen Eigenschaften desselben hier begnügen. Das Gänsefett, der trockenen Destillation unterworfen, giebt Acrolein; es ist sonach der Gehalt an Glycerin, wie bei allen gewöhnlichen Fetten, nicht zu bezweifeln.

Mehrere Pfunde reines Gänsefett wurden mit Kalilauge zu einem klaren Seifenleim gekocht, sodann in einer Destillirblase mit Schwefelsäure im Ueberschuß versetzt und dann der Destillation unterworfen. Es ging ein trübes, schwach saures Wasser über. Dieses wurde mit Kalkhydrat neutralisirt und eingedampft. Obgleich die Destillation durch sieben Tage fortgesetzt wurde, war die auf diese Weise erhaltene Menge des Kalksalzes so gering, daß ich auf eine genauere Untersuchung desselben verzichten mußte. Die an Kalkerde gebundene Säure, durch eine Mineralsäure abgeschieden, besaß aber alle Eigenschaften eines Gemenges der in der Butter enthaltenen flüchtigen Säuren, und besonders war der Geruch der ausgeschiedenen Oeltröpfchen nach Butter- und Capronsäure deutlich. Ob auch Caprin- und Caprylsäure vorhanden waren, konnte nicht ausgemittelt werden.

Die in der Blase zurückgebliebenen Säuren wurden nach dem Erstarren zwischen Papier gepreßt und so der größere Theil der Oelsäure entfernt. Die zurückgebliebenen festen Säuren, wiederholt in Weingeist gelöst und durch Krystallisation

und Pressen von der noch anhängenden Oelsäure befreit, stellten eine blendend weisse, glänzende Masse dar, welche geschmolzen beim Erkalten krystallinisch erstarrte und deren Schmelzpunkt bei 58° lag. Dieser konnte selbst bei mehrmaligem Umkrystallisiren, auch aus grösseren Mengen Weingeist, als man gewöhnlich zu diesem Zwecke anzuwenden pflegt, nicht weiter verändert werden. Demnach ist diese Substanz ein Gemenge von Talg- und Margarinsäure, deren Trennung und Reindarstellung mit einigen Schwierigkeiten verbunden sind und stets grössere Quantitäten des Gemisches zu ihrem Gelingen erfordern. Zur Abscheidung der Talgsäure verwendet man die aus einer heissen alkoholischen Lösung beim beginnenden Erkalten zuerst krystallisirenden Portionen. Bei wiederholtem Auflösen und Trennen des sich zuerst abscheidenden Antheils erhält man endlich die Talgsäure rein. Ich habe auf diese Weise aus Gänsefett reine Talgsäure dargestellt, deren Schmelzpunkt und andere Eigenschaften mit den bereits bekannten vollkommen übereinstimmten. Auch die Zusammensetzung bewies die Identität dieser Säure mit Talgsäure, indem :

0,2985 Grm. Substanz gaben 0,835 Grm. Kohlensäure und 0,345 Grm. Wasser.

Dies führt in 100 Theilen zu folgender Zusammensetzung *)

	Aeq.		berechnet	gefunden
Kohlenstoff	68	5100	76,69	76,29
Wasserstoff	68	850	12,78	12,83
Sauerstoff	7	700	10,53	10,88
Talgsäurehydrat		6650	100,00	100,00.

*) Diese, sowie alle in dieser Abhandlung angeführten Analysen sind, wenn es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, in der Weise mit Kupferoxyd ausgeführt, dafs zuletzt ein Strom von Sauerstoff durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde.

Wenn man die Mutterlauge, aus welcher beim Erkalten der weingeistigen Lösung des Säurengemenges der größte Theil der Talgsäure abgeschieden ist, bei gewöhnlicher Temperatur hinstellt, so scheiden sich anfänglich unreine, später reinere Krystalle von Margarinsäure in Gruppen von porzellanartigen Körnern ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren und sorgfältiges Entfernen der zuerst abgeschiedenen Portionen, kann man so aus dem Gemenge reines Margarinsäurehydrat erhalten. Ein solches aus dem Gänsefett dargestelltes Hydrat, welches alle bekannten Eigenschaften der Margarinsäure besaß, gab mir bei der Analyse folgende Resultate, welche mit den von Varrentrapp erhaltenen vollkommen übereinstimmten :

- I. 0,314 Grm. gaben 0,867 Grm. Kohlensäure und 0,355 Grm. Wasser.
- II. 0,277 Grm. gaben 0,7645 Grm. Kohlensäure und 0,315 Grm. Wasser.
- III. 0,3148 Grm. gaben 0,872 Grm. Kohlensäure und 0,3585 Grm. Wasser.

Dies führt zu folgender Zusammensetzung in 100 Theilen :

	Äeq.		berechnet	gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	34	2550	75,55	75,30	75,27	75,54
Wasserstoff	34	425	12,59	12,55	12,63	12,65
Sauerstoff	4	400	11,86	12,15	12,10	11,81
Margarinsäurehydrat	3375	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Es ist bereits gesagt worden, daß das ursprüngliche Gemenge der beiden Säuren einen Schmelzpunkt von 58° besaß. Dieser Umstand ließ mich über die eigentliche Natur meiner Substanz durch längere Zeit im Zweifel, indem man bei einem Gemenge von Talg- und Margarinsäurehydrat einen Schmelzpunkt voraussetzen berechtigt war, welcher etwa in der Mitte der Schmelzpunkte der beiden Säuren liegt. Directe Versuche, welche ich mit Talg- und Margarinsäure anstellte, bewiesen mir

indefn, dafs Gemische beider Säuren häufig unter 60° schmelzen. Die festen fetten Säuren verhalten sich dabei etwa so, wie gewisse Metalle, deren Legirungen ebenfalls bei viel niedrigerer Temperatur schmelzen, als die Metalle für sich. Da diese Eigenschaft theils bei nicht sehr genauer Untersuchung einer gegebenen Säure Irrthümer herbeiführen kann, andererseits der Schmelzpunkt bei Gemischen einen ziemlich genauen Schlufs auf die Proportionen der gemengten Säuren erlaubt, so habe ich einige Versuche angestellt, den Schmelzpunkt von Gemischen der beiden Säuren in bekannten Verhältnissen zu bestimmen, deren Ergebnifs in folgender Uebersicht dargestellt ist.

Gemenge von Talgsäure und Margarinsäure :

	zu Theilen	auf Theile	Schmelzpunkt
I.	30	10	65,5°
II.	25	10	65°
III.	20	10	64°
IV.	15	10	61°
V.	10	10	58°
VI.	10	15	57°
VII.	10	20	56,5°
VIII.	10	25	56°
IX.	10	30	56°

Auch die übrigen äufseren Eigenschaften der Gemenge bieten einiges Charakteristische dar, welches in manchen Fällen zum beiläufigen Erkennen der Proportionen beitragen kann. Die erstarrte Talgsäure und Margarinsäure sind ganz krystallinisch, und es zeichnet sich die erstere durch mehr verworrene kleine Krystalle, die letztere aber durch grofse glänzende, nadelförmige Krystalle aus. Das Gemenge V ist aber schon weit weniger krystallinisch, VI beinahe ganz porzellanartig, undurchsichtig und sehr spröde, so dafs es beim Erkalten zuweilen zerspringt. VII ist noch matt, VIII und IX aber, wo die Margarinsäure bereits sehr überwiegend ist, zeigen wieder reinere Kry-

stallisation und ein glänzenderes Ansehen. Diefs gilt auch von I und II, während III und IV schon V sich sehr nähern. Soweit unsere Kenntnisse von den festen fetten Säuren reichen, kann man überhaupt als richtig annehmen, dafs reine Säuren fast immer nach dem Erstarren im trocknen Zustande ein glänzendes krystallinisches Ansehen haben, während Gemenge von mehreren dieser Säuren eine milchige, matte, meistens sehr wenig glänzende Oberfläche darbieten.

Oelsäure.

Die Oelsäure der nicht trocknenden Fette, von der hier ausschliesslich die Rede seyn soll, ist schon der Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. Nachdem Chevreul dieselbe aus Schweinschmalz und Menschenfett abgeschieden und untersucht *), unternahm Laurent später die Analyse der im leeren Raum destillirten Oelsäure **). Varrentrapp ***) machte darauf seine Untersuchung der Oelsäure des Mandelöls und Ochsenfettes, welche sich als identisch erwiesen, bekannt und endlich hat Bromeis †) einige Versuche über die Zusammensetzung der Oelsäure, welche in der Butter enthalten ist, veröffentlicht. Die Resultate dieser Untersuchungen stimmen miteinander nicht überein und scheinen zu beweisen, dafs die Oelsäure in verschiedenen Fetten auch verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzungen besitzt.

Chevreul beschreibt seine Oelsäure als ein ungefärbtes Oel von nur leicht ranzigem Geschmack und Geruch und stark saurer Reaction. Sie erstarrte bei einigen Graden unter 0 zu einer weissen krystallinischen Masse. Die Bereitungsweise aber,

*) *Recherches chimiques sur les corps gras etc.* pag. 75.

**) *Ann. de Ch. et Ph.* 1837. Juin. p. 149.

***) *Diese Annalen* Bd. XXXV, pag. 196.

†) *Diese Annalen* Bd. XLII, pag. 55.

welcher Chevreul sich bediente, machte eine kleine Verunreinigung mit Margarinsäure möglich. Er gelangte durch seine Analysen der Oelsäure zu der Formel : $C_{70} H_{58} O_5 + 2 \text{ aq.}$

Varrentrapp stellte seine Oelsäure mittelst Trennung des ölsäuren Bleioxyds vom margarinsäuren und talgsäuren Bleisalz durch Auflösen in Aether dar. Seine Untersuchung führte ihn zu der Formel : $C_{44} H_{30} O_4 + \text{aq.}$ Varrentrapp's Säure war etwas gelb gefärbt und von saurer Reaction.

Die von Bromeis dargestellte Butterölsäure wurde ebenfalls aus dem Bleisalz erhalten. Sie zeigte eine stark gelbe Farbe, die durch thierische Kohle entfernt werden konnte, was schon beweist, daß die auf solche Weise dargestellte Säure einen fremdartigen färbenden Stoff enthalte, der ohne Zerstörung der Oelsäure entfernt werden kann. Bromeis gelangte zu der Formel : $C_{34} H_{30} O_4 + \text{aq.}$

Bromeis machte auch zuerst darauf aufmerksam, daß seine Oelsäure selbst bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch Sauerstoff absorbire, welcher Umstand die Untersuchung der Oelsäure etwas schwierig macht. Indem ich mir auf die oben angeführte Weise Oelsäure aus ganz frischem Gänsefett bereitete, gelangte ich ebenfalls zu einer von den angeführten verschiedenen Zusammensetzung, auch ergab sich, daß die Oelsäure aus dem Fette einer zweiten Gans von der Zusammensetzung der ersteren wesentlich abwich.

Diese große Verschiedenheit in den Resultaten der Untersuchungen sowohl, als auch der Umstand, daß die Oelsäure Sauerstoff absorbire, wie ich ebenfalls gefunden, machten es wahrscheinlich, daß die bisher untersuchten Oelsäuren Gemenge von einer Substanz mit ihren Oxydationsproducten sind, die zum Theil schon in dem Organismus des Thiers oder der Pflanze selbst entstehen, welches Letztere den Umstand noch wahrscheinlicher macht, daß ich die Bereitung und Untersuchung meiner Oelsäuren bei möglichstem Abschlufs der atmosphärischen

Luft vorgenommen hatte. Um zu einer endlichen Entscheidung dieses Gegenstandes zu gelangen, mußte ich auch die Oelsäure des Mandelöls, Olivenöls und der Butter einer genaueren Untersuchung unterwerfen, welche die eben aufgestellte Vermuthung bestätigte und mir es möglich machte, die Identität aller dieser Säuren nachzuweisen. Es ist mehr als wahrscheinlich, daß meine Versuche auch für die übrigen nicht trocknenden Oelsäuren ihre Geltung haben werden, was, wie es aus dem Folgenden hervorgeht, leicht zu entscheiden ist.

Bevor ich aber die Versuche näher anführe, welche die wahre Zusammensetzung der Oelsäure feststellen, muß ich noch bemerken, daß dieselben, um zu einem richtigen Resultat zu gelangen, so vorgenommen werden müssen, daß die fraglichen Substanzen vor dem Zutritt der Luft, namentlich bei höherer Temperatur, als $+ 10^{\circ}$, möglichst geschützt sind. Das Trocknen derselben muß daher, nach Umständen, entweder in einem Strome von Kohlensäure, oder im leeren Raume vorgenommen werden, das Abwägen des Oelsäurehydrats behufs der Analyse aber bei einer niedrigen Temperatur geschehen, welche Vorsichtsmaßregeln die rasche Sauerstoffabsorption verhindern, die unfehlbar alle Resultate verderben würde. Da diese Schwierigkeiten bei den früheren Untersuchungen nicht genügend bekannt waren, auch die Darstellung von reiner Oelsäure auf dem bis jetzt eingeschlagenen Wege nicht gelingt, so erklären sich daraus die bei Untersuchung der Oelsäure vorgekommenen abweichenden Ergebnisse. Zur Darstellung der reinen Oelsäure bedient man sich roher Oelsäure, worunter immer die mit Bleioxyd und Aether von allen festen Säuren befreite verstanden wird.. Diese enthält, mag sie nun aus Mandelöl, Olivenöl, Gänsefett oder Butter gewonnen seyn, neben reiner Oelsäure noch Oxydationsproducte derselben und eine braun färbende Substanz. Um die Oelsäure davon zu trennen, muß sie einer zweiten Reinigung unterworfen werden, welche auf folgende Weise gelingt.

Die rohe Oelsäure wird mit Ammoniakflüssigkeit in großem Ueberschusse versetzt, um die Bildung von saurem Salze zu verhindern und sodann mit Chlorbarium gefällt. Es schlägt sich ölsaurer Baryt nieder, welcher die Eigenschaften besitzt, die Varrentrapp von ihm angegeben hat. Dieser wird getrocknet und mit Alkohol von mittlerer Stärke gekocht. Dabei schmilzt die Salzmasse zu einer durchsichtigen, zähen Flüssigkeit, weshalb das Auskochen mit Vorsicht bewerkstelligt werden muß. Dadurch wird ein Theil des reinen, in dem Gemenge enthaltenen, ölsauren Baryts aufgelöst und fällt beim Erkalten des abfiltrirten Weingeists in kleinen krystallinischen Schüppchen nieder. Dieses Verfahren wiederholt man mit neuen Mengen Spiritus, und das so gesammelte Barytsalz wird dann noch ein- bis zweimal aus Alkohol krystallisirt, worauf es ein blendend weißes, lockeres, fein krystallinisches Pulver darstellt, welches bei 100° nicht schmilzt, sondern nur ein wenig zusammenbackt. Es ist reiner ölsaurer Baryt. In dem Weingeist bleibt jene Substanz gelöst, welche die Verunreinigung des rohen ölsauren Baryts ausmacht und dessen leichte Schmelzbarkeit bedingt. Ich werde darauf zurückkommen.

Zur Gewinnung des reinen Oelsäurehydrats wird nun der ölsaurer Baryt mit Weinsäure zerlegt und die abgeschiedene Säure durch Waschen mit Wasser von anhängender Weinsäure befreit. Eine zweite Methode der Darstellung von reiner Oelsäure, welche zuweilen leicht und bequem angewendet werden kann, besteht in Folgendem :

Setzt man rohe Oelsäure einer Temperatur von etwa 6 bis 7° unter 0 aus, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse von mehr oder minder fester Consistenz. Die Eigenschaft des Erstarrens ist aber nur der reinen Oelsäure eigenthümlich, während die Oxydationsproducte derselben bei der angegebenen Temperatur flüssig bleiben. Auf diesem Verhalten beruht die

zweite, sehr einfache Darstellungsweise des reinen Oelsäurehydrats, welche mir in dem strengen Winter 1845 erlaubte, gröfsere Mengen reiner Oelsäure mit Hülfe der Kälte schnell zu bereiten. Das Meiste der flüssigen, in den Krystallen der Oelsäure eingeschlossenen, schmierigen Masse mufs vorerst durch Auspressen der erstarrten Säure zwischen Fließpapier entfernt werden. Es ist nicht rathsam, dies in einer Presse zu bewerkstelligen, selbst wenn sie eine zu dem Zwecke erforderliche niedrigere Temperatur besitzt, da die flüssigen Antheile vom Papier, ihrer schmierigen Beschaffenheit wegen, schlecht aufgesogen werden und daher mit einer gröfseren Menge der Säure zugleich der Zweck weit später erreicht wird, als wenn man kleinere Portionen hinter einander behandelt. Es versteht sich von selbst, dafs alle beim Auspressen angewandten Gegenstände kalt seyn müssen, was besonders im Anfange nöthig erscheint, wo noch ein verhältnifsmäfsig grofser Antheil der flüssigen Substanzen mit der Oelsäure gemengt ist, welche sich darin bei einer weit niedrigeren Temperatur auflöst, als erforderlich ist, sie im reinen Zustande zum schmelzen zu bringen. Ist das Pressen einmal vor sich gegangen, so wird die Säure an einen wärmeren Ort gebracht und gleich nachdem sie geschmolzen ist, von Neuem erstarren gelassen. Nach wiederholtem Pressen wird die Säure immer weifser und glänzender, so dafs sie im erstarrten Zustande viele Aehnlichkeit mit der aus Alkohol krystallisirten Talgsäure besitzt. Allein sie ist noch nicht vollkommen rein. Sie wird nun, zur gänzlichen Entfernung des flüssigen und gefärbten Antheils, mit etwas Alkohol versetzt und wieder der Kälte ausgesetzt, worauf sie in schönen, blendend weifsen Nadeln krystallisirt, welche wiederholt geprefst werden. Die Menge des zugesetzten Alkohols darf nur gering seyn, weil er weniger die Auflösung der reinen Oelsäure, als die leichte und schnelle Aufsaugung des flüssigen Bestandtheils vom Papier zum Zwecke

hat. Dieses Verfahren setzt man so lange fort, bis die Säure in einem Strom von Kohlensäure getrocknet einen Schmelzpunkt von $+ 14^{\circ}$ zeigt, welcher jener der reinen Oelsäure ist.

Diese Darstellung der Oelsäure kann aber nur dann angewendet werden, wenn die rohe Oelsäure nicht vorher durch langes Aufbewahren oder einen schon im Organismus stattgehabten Oxydationsproceß mit den erwähnten, bei $- 6^{\circ}$ nicht fest werdenden Substanzen in zu großer Menge verunreinigt ist, da diese das Erstarren der Oelsäure verhindern. So habe ich gefunden, daß die Oelsäure der Butter, welche ich mir bereitet habe, selbst bei $- 14^{\circ}$ nicht zum Erstarren zu bringen war, während auf die zuerst angegebene Weise mit Barytsalz sich leicht reine Oelsäure daraus darstellen liefs.

Die nach einer der beiden Methoden dargestellte Oelsäure ist über 14° eine ganz wasserhelle, farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, die keinen Geruch und keinen Geschmack besitzt und blaues Lackmuspapier nicht röthet, selbst wenn sie zuvor in Weingeist gelöst wurde. Bei etwa 4° über 0 wird sie starr und bildet dann eine ganz weiße, krystallinische Masse, welche im Moment der Festwerdung sich bedeutend zusammenzieht, wodurch der noch flüssige Antheil über die Oberfläche herausgepreßt wird. Sie ist dann sehr hart. Sie kann nicht unverändert destillirt werden und zieht im festen Zustande keinen Sauerstoff an. Die flüssige Oelsäure oxydirt sich aber leicht und schnell.

Die Analysen dieser Substanz gaben folgende Resultate :

- I. 0,2415 Grm. gaben 0,6775 Grm. Kohlensäure und 0,2635 Grm. Wasser.
- II. 0,2398 Grm. gaben 0,6715 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.
- III. 0,2712 Grm. gaben 0,757 Grm. Kohlensäure und 0,297 Grm. Wasser.

IV. 0,2513 Grm. gaben 0,7032 Grm. Kohlensäure und 0,276 Grm. Wasser.

Dies ergibt folgende Formel und Zusammensetzung :

	Aeq.		berechnet	in 100 Theilen			
				gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	36	2700	76,59	76,51	76,37	76,12	76,34
Wasserstoff	34	425	12,06	12,12	12,09	12,16	12,20
Sauerstoff	4	400	11,35	11,37	11,54	11,72	11,46
Oelsäurehydrat	3525	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

I, II und III waren aus Olivenöl, IV aus Gänsefett dargestellt.

Alle Erfahrungen, welche uns bisher zu Gebote stehen, beweisen, daß die fetten Säuren, die nicht flüchtig sind, unter die schwächeren gezählt werden müssen, daher die Darstellung reiner neutraler Salze derselben mit Schwierigkeiten verbunden ist. Die Eigenschaft der Verbindungen der Talg- und Margarinsäure, mit den stärksten Basen, wie Kali oder Natron, bei Zusatz von viel Wasser ein saures Salz abzuscheiden, beweist z. B., wie man mit der größten Sorgfalt zu Werke gehen muß, um das Atomgewicht der fetten Säuren genau zu bestimmen. Diese Schwierigkeiten erhöhen sich bei der Oelsäure noch in bedeutendem Grade, weil diese unter die schwächsten Säuren gehört, indem sie, wie bemerkt, Lackmus gar nicht röthet, selbst wenn sie zuvor in Weingeist gelöst wurde.

Die Verbindung der Oelsäure mit Silberoxyd rein darzustellen, ist unmöglich, da dieselbe bald eine Veränderung erleidet, welche sich in einer Reduction des Silberoxyds und Schwärzung der Substanz kundgibt. Die leichte Oxydirbarkeit der Oelsäure erklärt die Thatsache ganz einfach, welche im Uebrigen schon bei der Untersuchung von Varrentrapp und Bromeis das Hinderniß war, das Atomgewicht ihrer Oelsäuren aus der Silberverbindung herzuleiten. Eben so wenig konnte ich hoffen, durch Darstellung und Analyse der Aethyloxydverbindung zur

Kenntnifs des Atomgewichts der Oelsäure zu gelangen. Ich habe meine Versuche daher auf das Blei- und Barytsalz der Säure beschränkt, deren Zusammensetzung ich anführen will.

Es kommt bei Darstellung der ölsauren Salze vorzüglich darauf an, die Bildung der sauren und basischen Salze, welche sehr leicht vor sich geht, zu verhindern. Ich bediente mich zur Bereitung des ölsauren Bleioxyds folgender Methode. Reine Oelsäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und sodann unter anfänglich gelinder Erwärmung trocknes kohlensaures Natron im Ueberschuß zugesetzt. In dem Kolben, welcher die Flüssigkeit enthält, befindet sich darüber eine Schichte von Alkoholdampf, welche die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft hintanhält. Es wird nun zum Kochen erhitzt und damit durch längere Zeit fortgefahren, bis die Flüssigkeit eine deutlich alkalische Reaction angenommen hat. Dabei entweicht die Kohlensäure nur langsam und allmählig, bis der bezeichnete Punkt eintritt. Durch rasches Filtriren wird nun die Lösung des neutralen Natronsalzes vom kohlensauren Natron getrennt und sogleich mit nicht zu viel Wasser verdünnt, worauf man das Ganze wohl verdeckt abkühlen läßt. Das letztere ist darum wichtig, weil man sonst einen Niederschlag erhält, welcher zusammenbackt und schwer auszuwaschen ist. Die erkaltete Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, läßt das ölsäure Salz als einen weissen flockigen Niederschlag fallen, welcher schnell abfiltrirt und an einem kühlen Orte ausgewaschen wird.

Das nun im leeren Raume getrocknete ölsäure Bleioxyd stellt ein leichtes, lockeres weisses Pulver dar, welches schon etwa bei 80° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, die nach dem Erkalten spröde wird und durchscheinend bleibt. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus folgenden analytischen Resultaten :

- I. 0,4815 Grm. hinterliessen 0,1085 Grm. Blei und 0,0225 Grm. Bleioxyd = 0,1394 Bleioxyd.

- II. 0,504 Grm. hinterließen 0,0955 Grm. Blei und 0,043 Grm. Bleioxyd = 0,1459 Bleioxyd.
- I. 0,3171 Grm. gaben 0,6515 Grm. Kohlensäure und 0,2475 Grm. Wasser.
- II. 0,321 Grm. gaben 0,656 Grm. Kohlensäure und 0,2515 Grm. Wasser.

Dies giebt in Aequivalenten und auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	in 100 Theilen gefunden	
				I.	II
Kohlenstoff	36	2700,0	56,16	56,03	55,73
Wasserstoff	33	412,5	8,58	8,67	8,70
Sauerstoff	3	300,0	6,25	6,35	6,62
Bleioxyd	1	1394,5	29,01	28,95	28,95
Oelsaures Bleioxyd		4807,0	100,00	100,00	100,00.

Das angeführte Salz war aus der Oelsäure des Olivenöls dargestellt.

Die Bereitung und Eigenschaften des ölsäuren Baryts habe ich bereits beschrieben und es ist sonach nur noch seine Zusammensetzung zu erörtern. Diese erhellt aus folgenden, mit dem im Vacuo getrockneten Salze erhaltenen Resultaten :

- I. 0,2642 Grm. hinterließen 0,0755 Grm. kohlen-säuren Baryt = 0,05864 Baryt.
- II. 0,622 Grm. hinterließen 0,1735 Grm. kohlen-säuren Baryt = 0,1347 Baryt.
- I. 0,2529 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,572 Grm. Kohlensäure und 0,2155 Grm. Wasser.
- II. 0,343 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7715 Grm. Kohlensäure und 0,2905 Grm. Wasser.

Daraus entwickelt sich folgende Formel und procentische Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen berechnet	gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	36	2700,00	61,79	61,68	61,34
Wasserstoff	33	412,50	9,44	9,46	9,41
Sauerstoff	3	300,00	6,87	6,67	7,59
Baryt	1	956,88	21,90	22,19	21,66
Oelsaurer Baryt		4369,38	100,00	100,00	100,00.

I war aus Butter und II aus Mandelöl dargestellt.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich die unzweifelhafte Zusammensetzung des reinen Oelsäurehydrats nach der Formel : $C_{36} H_{32} O_2 + aq.$, welche überdiess noch in der Bildung der Elaidinsäure eine weitere Bestätigung erhalten soll.

Ich habe bereits oben erwähnt, daß die Verunreinigungen der reinen Oelsäure bei Behandlung des rohen ölsuren Baryts mit Alkohol, in letzterem an Baryt gebunden, gelöst bleiben. Durch Verdampfen desselben erhält man in allen Fällen eine braune schmierige Masse, welche einen sehr unangenehmen Geruch besitzt. Eine stärkere Mineralsäure scheidet daraus eine rothbraune, zähe, öltartige, rancidriechende und schmeckende Flüssigkeit von stark saurer Reaction aus. Diese ist es, welche die Oelsäure verunreinigt, ihr die braune Farbe, den Geruch und Geschmack ertheilt, auch jene von Varrentrapp mitgetheilte Eigenschaft der rohen Oelsäure in hohem Grade besitzt, sich mit Mineralsäuren stark dunkel zu färben. Die Barytverbindung enthält verhältnißmäßig sehr wenig Basis und dadurch wird auch erklärt, wie die Atomgewichtsbestimmung der Oelsäure durch Varrentrapp und Bromeis immer zu hoch ausfallen mußte.

0,8105 Grm. dieser Barytverbindung aus Oelsäure des Mandelöls bereitet, hinterließen 0,149 Grm. kohlen-sauren Baryt = 0,1157 Baryt, was 14,28 pC. der Verbindung entspricht.

0,693 Grm. der Barytverbindung aus Butter dargestellt, gaben 0,1395 Grm. kohlen-sauren Baryt = 1,1083 Baryt, woraus sich ein Gehalt von 15,63 pC. Baryt ergibt.

Diese Bestimmungen zeigen bei dem Umstande, daß den Verbindungen auch gewisse Mengen von ölsäurem Baryt beige-mischt seyn mußten, hinreichend genaue Uebereinstimmung, wobei ich noch bemerken muß, daß der in kaltem Alkohol lösliche Theil des rohen ölsäuren Baryts bei Gelegenheit einer ausführlicheren Untersuchung der Oxydationsproducte der Oelsäure jedenfalls den besten Ausgangspunkt bilden wird.

Einwirkung des Sauerstoffs auf Oelsäure.

Indem nun die Zusammensetzung der Oelsäure festgestellt ist, bleibt mir noch einiges über die Veränderungen zu sagen übrig, welche sie theils aufser dem Organismus durch Einfluß des Sauerstoffs erleidet, so weit meine Versuche mich darüber belehrten.

Wie bereits erwähnt, habe ich zweimal rohe Oelsäure aus Gänsefett dargestellt und eine verschiedene Zusammensetzung der beiden erhaltenen Säuren gefunden. Die eine Darstellung ergab mir eine Säure, welche von jener Varrentrapp's nur wenig differirte, eben so wenig von reiner Oelsäure. Dennoch war sie gelblich gefärbt.

I. 0,201 Grm. gaben mir 0,564 Grm. Kohlensäure und 0,2125 Grm. Wasser.

II. Varrentrapp erhielt aus 0,3065 Grm. seiner Oelsäure 0,8555 Grm. Kohlensäure und 0,324 Grm. Wasser.

Dies führt zu folgender procentischer Zusammensetzung, wobei unter III die der reinen Oelsäure angeführt ist.

	Varrentrapp. Reine Oelsäure.		
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	76,52	76,12	76,59
Wasserstoff	11,74	11,74	12,06
Sauerstoff	11,74	12,14	11,35
	100,00	100,00	100,00

Die zweite ganz auf dieselbe Weise dargestellte Säure enthält weit weniger Kohlenstoff und war also schon in einem weit oxydirteren Zustande. Bromeis hat bereits die Bemerkung gemacht, daß Oelsäure bei gewöhnlicher Temperatur etwa ihr 20faches Volum Sauerstoff ziemlich rasch aufnehme, ohne daß sich eine Spur Kohlensäure oder bemerkbare Mengen Wasser bilden. Ich habe diese Beobachtung bei der Oelsäure aus Gänsefett und Olivenöl auch gemacht, und die durch die zweite Bereitung der Oelsäure aus Gänsefett erhaltene Säure gab mir Gelegenheit, dieses Verhalten durch analytische Resultate zu erläutern.

I. 0,2295 Grm. dieser Substanz gaben 0,6275 Grm. Kohlensäure und 0,2385 Grm. Wasser.

II. 0,2039 Grm. gaben 0,557 Grm. Kohlensäure und 0,2125 Grm. Wasser.

Dies führt zu folgender empirischer Formel :

	Aeq.		berechnet	in 100 Theilen gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	36	2700,0	74,74	74,56	74,50
Wasserstoff	33	412,5	11,41	11,54	11,57
Sauerstoff	5	500,0	13,85	13,90	13,93
		3612,5	100,00	100,00	100,00

Bei Betrachtung dieser Formel ergibt sich, daß der Sauerstoff sich mit 1 Aeq. Wasserstoff der Oelsäure zu Wasser verbunden und zu dem übrig bleibenden Körper noch 1 Atom Sauerstoff getreten ist. Dadurch wird das Verhalten der Oelsäure zu Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur erklärt. Die entstehende Menge Wasser ist zu gering, als daß sie bemerkt oder gar nachgewiesen werden könnte. Es braucht wohl nicht erst ausdrücklich angeführt zu werden, daß die hier gegebene Formel nur der empirische Ausdruck der gefundenen Resultate ist und weiter keine Gültigkeit hat. Auch hat diese Säure, gleich

den andern von mir untersuchten, bei der beschriebenen Behandlung in der Kälte oder des Barytsalzes mit Alkohol, reine Oelsäure gegeben. Ich habe mit dieser rohen Oelsäure auch die Aethyloxydverbindung dargestellt, welche die oben angeführte empirische Formel abermals bestätigte.

I. 0,2445 Grm. gaben 0,6815 Grm. Kohlensäure und 0,26 Grm. Wasser.

II. 0,237 Grm. gaben 0,6605 Grm. Kohlensäure und 0,253 Grm. Wasser.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen		
			berechnet	gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	40	3000,0	75,72	76,01	76,00
Wasserstoff	37	462,5	11,67	11,81	11,85
Sauerstoff	5	500,0	12,61	12,18	12,15
		3962,5	100,00	100,00	100,00.

Endlich muß ich noch als Beispiel der Neigung der Oelsäure, saure Salze zu bilden, eines Silbersalzes erwähnen, welches ich dadurch erhielt, daß eine weingeistige Lösung der fraglichen Säure mit sehr wenig Ammoniak versetzt und mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuß gefällt wurde. Das Salz fiel in losen Flocken nieder, war leicht auszuwaschen und bildete eine weiche, gelblichweifse, schmierige Masse, welche im Vacuo getrocknet werden konnte, ohne sich zu verändern oder zu schwärzen. Seine Untersuchung ergab folgende Resultate :

0,629 Grm. hinterließen 0,069 Grm. Silber = 0,0741 Silberoxyd.

0,2565 Grm. gaben 0,6285 Grm. Kohlensäure und 0,241 Grm. Wasser.

Diefs führt zu folgender Zusammensetzung :

	Aeq		in 100 Theilen	
			berechnet	gefunden
Kohlenstoff	108	8100,0	66,52	66,82
Wasserstoff	98	1225,0	10,06	10,43
Sauerstoff	14	1400,0	11,49	10,97
Silberoxyd	1	1451,6	11,93	11,78
		12176,6	100,00	100,00.

Wollten wir die Formel der Säure als eine theoretisch richtige gelten lassen, so wäre dieses Salz ein dreifach saures. Immerhin mag es aber als ein wichtiger Beleg dienen, wie die Oelsäure im reinen oder unreinen Zustande in die verschiedensten Sättigungszustände eingehen und dadurch die Feststellung ihres wahren Atomgewichts erschweren kann; so wie andererseits diese angeführten Thatsachen beweisen, wie leicht die Oelsäure mit allen ihren Verunreinigungen in constanten Proportionen Verbindungen einzugehen vermöge.

Wenn nun aus dem vorangehenden erhellt, daß die Oelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, anfangs wenigstens, keinen Kohlenstoff, sondern nur Wasserstoff an Sauerstoff abgibt, so tritt doch ein anderes Verhältniß ein, wenn Oelsäure bei erhöhter Temperatur der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wird. Ich habe reine Oelsäure durch etwa 5 Stunden bei einer Temperatur von 100° unter Zutritt der atmosphärischen Luft erhalten und dann ihre Eigenschaften und Zusammensetzung untersucht. Diese Versuche ergaben, daß die Oelsäure nach kurzer Zeit einen ranciden Geruch annimmt, zugleich ihr Schmelzpunkt immer mehr herabsinkt und zuletzt eine gelbliche Färbung der Substanz eintritt. Sie erstarrt bei niedriger Temperatur dann nicht mehr vollständig.

- I. 0,3215 Grm. der so veränderten Oelsäure, gaben 0,863 Grm. Kohlensäure und 0,3505 Grm. Wasser.
- II. 0,254 Grm. gaben 0,6824 Grm. Kohlensäure und 0,275 Grm. Wasser.

Versucht man aus diesem Ergebniss der Analysen eine empirische Formel und die procentische Zusammensetzung zu berechnen, so gelangt man zu folgenden Resultaten :

Aeq.			in 100 Theilen	
			berechnet	gefunden
				I. II.
Kohlenstoff	34	2550,0	73,64	73,20 73,27
Wasserstoff	33	412,5	11,91	12,11 12,02
Sauerstoff	5	500,0	14,45	14,69 14,71
			3462,5	100,00 100,00.

Die Vergleichung dieser empirischen Formel mit jener der reinen Oelsäure beweist, daß der Kohlenstoff der letzteren an dem Oxydationsprocesse ebenfalls Theil genommen habe, indem er sich bedeutend verminderte, während vom Wasserstoff nur 1 Aequivalent weggenommen wurde.

Ich wende mich nun zur Beschreibung jener Versuche, welche ich angestellt habe, um den bis jetzt noch unerörterten Zusammenhang der Oelsäure mit Elaidinsäure aufzuklären und zu erläutern.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oelsäure.

Elaidinsäure.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oelsäure und Olein war schon der Gegenstand mannigfacher Versuche gewesen. Die Bildung der Elaidinsäure, welche dabei auftritt, und deren Zusammensetzung Meyer *) studirte, blieb trotz der Untersuchung des Letzteren nicht vollkommen erklärt, indem man die Entstehung eines rothen öligen Körpers als Nebenproduct der Einwirkung der salpetrigen Säure für eine Hauptbedingung

*) Diese Annalen Bd XXXV S. 174.

der Bildung der Elaidinsäure ansah, und ohne genauere Kenntniss der Zusammensetzung dieses rothen Körpers den Proceß der Entstehung der Elaidinsäure aus Oelsäure nicht zu erklären vermochte. Da ich bereits gezeigt habe, daß die Oelsäure eine von der bis jetzt angenommenen verschiedene Zusammensetzung und Formel besitzt, so sind alle bisher über diesen Gegenstand aufgestellten Vermuthungen haltlos geworden und werden durch folgenden einfachen Versuch widerlegt.

Behandelt man reine Oelsäure auf die Weise, wie es Meyer beschrieben, mit salpetriger Säure, so erstarrt dieselbe bald zu einer ganz weissen krystallinischen Masse, ohne daß sich die geringste Spur des oben berührten rothen Körpers bildet. Trifft man gerade die rechte Menge der anzuwendenden salpetrigen Säure, so ist der Schmelzpunkt der erstarrten Elaidinsäure wenig unter jenem der reinen Elaidinsäure gelegen. Die Oelsäure verwandelt sich fast ganz vollständig in Elaidinsäure. Bevor ich die Versuche mittheile, welche die Erforschung der Umstände bezweckten, unter welchen sich die Elaidinsäure aus Oelsäure bildet, ist es indessen nothwendig, die Zusammensetzung der ersteren festzustellen. Diese ist von Meyer mit denselben Resultaten analysirt worden als von mir, doch erlaubte ihm das zur Zeit seiner Untersuchung allgemein gültige Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht, zu jener Formel zu gelangen, welche sich aus dem jetzt angenommenen Kohlenstoffatom ergibt. Indem ich daher hier die Resultate meiner Analysen anführe, kann ich mir nicht versagen, Meyer's Analysen daneben zu stellen, indem sie sich wechselseitig bestätigen und über die Zusammensetzung der Elaidinsäure keinen Zweifel mehr übrig lassen. Ich habe Elaidinsäurehydrat nach Meyer's Vorschrift dargestellt und der Analyse unterworfen.

Die hier unter I, II und III mitgetheilten Analysen sind von mir, IV, V und VI von Meyer angestellt.

- I. 0,2445 Grm. gaben 0,6865 Grm. Kohlensäure und 0,2655 Grm. Wasser.
- II. 0,2445 Grm. gaben 0,686 Grm. Kohlensäure und 0,268 Grm. Wasser.
- III. 0,2483 Grm. gaben 0,6955 Grm. Kohlensäure und 0,275 Grm. Wasser.
- IV. 0,2812 Grm. gaben 0,789 Grm. Kohlensäure und 0,3085 Grm. Wasser.
- V. 0,346 Grm. gaben 0,9715 Grm. Kohlensäure und 0,3815 Grm. Wasser.
- VI. 0,3175 Grm. gaben 0,89 Grm. Kohlensäure und 0,3525 Grm. Wasser.

Dies führt zu der folgenden Formel und procentischen Zusammensetzung :

			in 100 Theilen						
Aeq.		berechnet		gefunden			Meyer		
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenst.	36	2700	76,59	76,57	76,52	76,39	76,52	76,57	76,45
Wasserst.	34	425	12,06	12,06	12,17	12,30	12,18	12,24	12,33
Sauerst.	4	400	11,35	11,37	11,31	11,31	11,30	11,19	11,22
Elaidins.-Hydr.	3525	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Elaidinsaures Silberoxyd gab folgende Resultate :

- I. 0,208 Grm. hinterließen 0,0575 Grm. Silber = 0,06176 Silberoxyd.
- II. 0,699 Grm. hinterließen 0,1945 Grm. Silber = 0,2089 Silberoxyd.
- I. 0,255 Grm. gaben 0,5175 Grm. Kohlensäure und 0,1955 Grm. Wasser.
- II. 0,308 Grm. gaben 0,625 Grm. Kohlensäure und 0,24 Grm. Wasser.

Daraus entwickelt sich folgende Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen		Meyer
			berechnet	gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	36	2700,0	55,51	55,34	55,34
Wasserstoff	33	412,5	8,49	8,51	8,65
Sauerstoff	3	300,0	6,16	6,46	6,13
Silberoxyd	1	1451,6	29,84	29,69	29,88
Elaidinsaures Silberoxyd		4864,1	100,00	100,00	100,00.

Zuletzt mag noch Meyer's Analyse des elaidinsauren Aethyloxyds hier Platz finden.

0,2625 Grm. gaben 0,746 Grm. Kohlensäure und 0,2865 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist daher :

	Aeq.		in 100 Theilen	
			berechnet	gefunden
Kohlenstoff	40	3000	77,42	77,50
Wasserstoff	38	475	12,25	12,12
Sauerstoff	4	400	10,33	10,38
Elaidinsaures Aethyloxyd		3875	100,00	100,00.

Bei Betrachtung der eben gegebenen Zusammensetzung und Formel der Elaidinsäure und ihrer Salze zeigt sich, daß diese mit jener der Oelsäure vollkommen übereinstimmen. Die beiden Säuren sind einander gewissermaßen chemisch gleich zu setzen, obschon ihre physikalischen Eigenschaften in vielen Punkten von einander abweichen. Im erstarrten Zustande sind sie einander vollkommen ähnlich, sie bilden eine zum Verwechseln gleiche Krystallmasse, wobei auch die Elaidinsäure die von der Oelsäure schon bemerkte Eigenschaft besitzt, sich beim Erstarren auszudehnen. Während die Oelsäure aber in der Kälte aus Weingeist in langen Nadeln krystallisirt, scheidet sich Elaidinsäure aus demselben in großen Blättern ab. Oelsäure röthet blaues Lackmuspapier nicht, wogegen Elaidinsäure stark sauer

reagirt. Die Verschiedenheit ihres Schmelzpunktes giebt ein weiteres Unterscheidungszeichen der Säuren. Auch gelingt die Darstellung neutraler elaidinsaurer Salze ganz leicht. Ich habe den von Meyer beobachteten und mitgetheilten Eigenschaften nur eine hinzuzufügen, welche die chemische Aehnlichkeit der Oelsäure und Elaidinsäure im hohen Grade bestätigt. Die Elaidinsäure wird nämlich bei Zutritt der atmosphärischen Luft oder von Sauerstoff im flüssigen Zustande ebenfalls oxydirt, wenn diese Sauerstoffabsorption auch lange nicht so rasch vor sich geht, wie bei Oelsäure. Es ist deshalb rathsam, bei Operationen, wo die Elaidinsäure über 45° erwärmt werden muß, dieselbe vor dem Zutritt des Sauerstoffs der Luft durch geeignete Mittel zu schützen. Einige nähere Beobachtungen sollen noch später angeführt werden.

Der Uebergang der Oelsäure in Elaidinsäure ohne Veränderung der Zusammensetzung und des Atomgewichts der ersteren, ist eine Thatsache, die zu vereinzelt steht, als daß sie in dem jetzigen Augenblick vollkommen erklärt werden könnte. Jene Chemiker, welche sich mit der Bildung des Elaidins und der Elaidinsäure beschäftigten, haben bereits die Bemerkung gemacht, daß die geringe Menge von salpetriger Säure, welche hinreicht, um größere Quantitäten Oelsäure in Elaidinsäure überzuführen, die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oelsäure sehr verringert. Meine Versuche über die Zusammensetzung der beiden Säuren beweisen, daß keine chemische Zersetzung die Oelsäure in Elaidinsäure überführt.

Welche ist also die Wirkung der salpetrigen Säure, ist es eine sogenannte Contactwirkung, oder wird die Oelsäure durch einen in der Masse in kleinerem Mafsstabe eingeleiteten chemischen Proceß bestimmt, jene merkwürdige Umwandlung in Elaidinsäure zu erleiden? In dem folgenden sollen Boudet's und meine Versuche über diesen Gegenstand zusammengestellt wer-

den, wodurch die Lösung dieser Frage näher gebracht wird. Boudet, welchem wir überhaupt viele werthvolle Mittheilungen über die, die Bildung der Elaidinsäure begleitenden, Umstände verdanken, hat zuerst gefunden, daß ein Gemenge von 2 Volum Stickoxydgas und 1 Volum Sauerstoff in ziemlich großer Menge vom Olivenöl absorbiert werden, ohne irgend einen gasförmigen Körper zu hinterlassen. Ich fand diese Beobachtung auch für Oelsäure ganz richtig. Allmählig werden das Oel oder die Oelsäure trüber und erstarren endlich zu Elaidin oder Elaidinsäure. Dadurch ist erwiesen, daß die salpetrige Salpetersäure bei dem Umbildungsproceß der Oelsäure den Kohlenstoff derselben nicht zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure oxydirt, da sich weder diese beiden Gase, noch Stickgas, über der Oelsäure zeigen.

Boudet beobachtete zwar eine geringe Entwicklung von Stickgas bei nachmaligem Erwärmen der erstarrten Masse, aber dieses erscheint nur in einer Menge, welche höchstens dem Volum des angewandten Oels gleichkommt, und da bei meinen Versuchen die Oelsäure ihr 20 bis 30faches Volum Untersalpetersäure absorbiert hatte, die Menge des später abgeschiedenen Stickgases verhältnißmäßig sehr gering ist und zudem erst beim Erwärmen auftritt, so kann dasselbe nicht als wesentliches Product der Einwirkung der salpetrigen Säure betrachtet werden.

Wird die in einer Glasröhre unter trockner salpetriger Salpetersäure zum Erstarren gebrachte Oelsäure in einem passenden Apparate mit Wasser erwärmt, so entwickelt sie außer der angeführten geringen Menge Stickstoff keine weitere gasförmigen Körper, daher die salpetrige Säure auch nicht als unzerlegt absorbiert betrachtet werden kann, indem sie sodann eine größere Quantität Stickoxydgas abgeben müßte, was ich bei vielen mannichfaltig abgeänderten Versuchen durchaus nicht beobachten konnte.

Waren auf diese Weise gasförmige Producte des stattfindenden Processes ausgeschlossen, so mußten die Versuche auf

die in der erstarrten Masse zurückbleibenden Körper gerichtet werden. Hier tritt nun vorerst ein Körper auf, welcher über die Verwendung des in die Substanz in Form von salpetriger Säure gebrachten Stickstoffs Aufschluss giebt. Pelouze und Boudet *) haben beobachtet, daß bei Einwirkung von viel Untersalpetersäure auf Elaidin eine Bildung von Ammoniak Statt finde. Ich habe ihren Versuch dahin abgeändert, daß ich reine Oelsäure mit salpetriger Säure behandelte, ganz in der Art, wie sie die Bildung von Elaidinsäure erfordert. Mag die Elaidinsäure durch Hindurchstreichen von salpetriger Säure oder Absorption von Untersalpetersäure unter einer Glocke dargestellt seyn, sie giebt an Wasser immer Salpetersäure ab, und diese enthält stets eine kleine Menge Ammoniak gebunden. Durch Auskochen der rohen Elaidinsäure mit Chlorwasserstoffsäure, kann man noch mehr Ammoniak ausziehen, welches sich dann durch Platinchlorid oder Abdampfen und Zusatz von Kalkhydrat leicht nachweisen läßt.

Wenn man rohe Elaidinsäure gleich nach ihrer Bildung in wenig Weingeist löst und sodann mit Kalkhydrat im Ueberschusse zu einem Brei anrührt, so kann man daraus durch Destillation im Chlorcalciumbade eine ammoniakhaltige weingeistige Flüssigkeit erhalten, welche zugleich einen öartigen, im Wasser unlöslichen, weder mit Säuren noch mit Basen verbindbaren, also indifferenten, Körper enthält, welcher als ein weiteres Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oelsäure zu betrachten ist. Ich habe diesen Körper in zu geringer Menge erhalten, um ihn genauer untersuchen zu können, auch war es hauptsächlich die Feststellung eines chemischen Processes neben der Elaidinsäurebildung, welche mich zu diesen Versuchen veranlafte. Dieser Körper besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher mit dem

*) Journ. de Pharm. 1838. Août. p. 385.

der rohen Elaidinsäure identisch ist, derselben also den charakteristischen Geruch nach dem sogenannten Unguentum oxygenatum ertheilt.

Es ist gewifs, dafs der Wasserstoff der Oelsäure theilweise zur Bildung von Ammoniak und Wasser verwendet wird, ob aber dieses Ammoniak nicht zuerst als Amid mit dem ölartigen Körper verbunden ist, oder mit demselben gar eine leicht zerlegbare organische Base bildet, sind Fragen, welche noch einer näheren Erörterung bedürfen.

Die eben angeführten Versuche beweisen, dafs die Umwandlung der Oelsäure in Elaidinsäure von einem gleichzeitig stattfindenden chemischen Prozesse in der Masse begleitet wird. Es bliebe sonach noch zu begründen, dafs es gerade dieser chemische Vorgang sey, welcher die Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Oelsäure bedingt und herbeiführt. Die Beobachtungen aller Chemiker, welche sich bisher mit diesem Gegenstande beschäftigten, beweisen, dafs wenn man die oben bezeichnete Reaction weiter schreiten läfst, eine Umwandlung der Oelsäure nicht Statt findet. Die Masse bleibt flüssig, vermag aber dennoch die Bildung der Elaidinsäure in neuen Portionen von Oelsäure zu bewirken, wie Boudet gezeigt hat. Ich habe den Versuch Boudet's in einer Weise wiederholt, welche eine bündigere Beweisführung erlaubt, indem ich reine Elaidinsäure in jenen Zustand der chemischen Bewegung zu versetzen suchte, welchen die Umwandlung von Oelsäure bedingt. Diefs gelingt ganz gut auf folgende Art. Wird in einem Proberöhrchen etwas Elaidinsäure mit mäßig verdünnter Salpetersäure, welche von aller salpetrigen Säure frei ist, bis zum Schmelzen erwärmt, so findet keine Reaction Statt. Man wirft nun einige Stückchen Kupferspäthe in die Salpetersäure, wodurch eine lebhaft entwickelte Stickoxydgas eingeleitet wird, welches durch die Schichte der Elaidinsäure streicht und über derselben durch den Sauerstoff der Luft sofort in salpetrige Säure ver-

wandelt, von der Elaidinsäure absorbirt wird. Zugleich entsteht hinreichende Wärme, um die Elaidinsäure flüssig zu erhalten. Hat man die Elaidinsäure durch etwa eine Viertelstunde der Einwirkung des salpetrigsauren Gases ausgesetzt, so ist dieselbe in einen schweren, zähe flüssigen Körper verwandelt, welcher ungefärbt erscheint und im Wasser untersinkt. Unter Wasser aufbewahrt, entwickeln sich langsam kleine Quantitäten eines farblosen Gases (wahrscheinlich Stickgas) daraus. Ist dieser Körper durch Waschen mit Wasser von aller Salpetersäure befreit und dann mit etwa seiner 20fachen Menge Oelsäure vermischt worden, so geht die Bildung der Elaidinsäure vor sich, die Mischung erstarrt allmählig zu roher Elaidinsäure. Dieser Proceß der Festwerdung ist jedoch zuweilen erst in acht bis zehn Tagen beendigt, er tritt aber unausbleiblich auf und beweist, daß ein in der Masse der Oelsäure durch salpetrige Säure eingeleiteter chemischer Proceß die Bildung der Elaidinsäure bedingt, selbst wenn man alle freie, sonst unentbehrliche salpetrige Säure davon ausgeschlossen hat. Es wäre aber auf unserm Standpunkte voreilig, die ganze Bedeutung des erwähnten Processes erklären zu wollen, da uns alle Vergleichungspunkte zur Aufhellung des Gegenstandes vorläufig mangeln.

Ich habe bereits oben angegeben, daß reine Oelsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine ganz weißse krystallinische Masse übergeführt werde, ohne daß sich ein rother Körper dabei bildet. Der bisher bei der Bildung der Elaidinsäure als wesentliches Nebenproduct betrachtete rothe ölige Körper, entsteht daher nur in Folge der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die der rohen Oelsäure beigemischte braune, ölarartige, saure Substanz, deren Eigenschaften ich schon oben berührt habe.

Es erübrigt noch Einiges über die Menge der salpetrigen Säure mitzutheilen, welche nothwendig ist den Proceß einzuleiten. Boudet hat schon gezeigt, daß diese sehr gering ist.

Ich habe diese Menge ebenfalls sehr klein gefunden, besonders wenn man die Wirkung erst in mehreren Tagen herbeiführen will und dieselbe schon beobachtet, wenn die Oelsäure nur etwa ihr vierfaches Volum Untersalpetersäure absorbirt hatte. Wenige Grane untersalpetersaures Bleioxyd in mäßig concentrirte Schwefelsäure geworfen, welche sich unter einer Schicht von Oelsäure befindet, reichen hin, selbst wenn diese das 200fache seines Gewichts beträgt, selbe in Elaidinsäure zu verwandeln. Doch dauert, wie bemerkt, die Ueberführung in Elaidinsäure bei sehr geringen Mengen von Untersalpetersäure oft mehrere Tage, ja Wochen, wornach sie aber dennoch eintritt.

Ich habe vergebens gesucht, durch einen anderen chemischen Proceß als mit salpetriger Säure, den ich in der Masse der Oelsäure durch faulenden Kleber, Chromsäure etc. einleitete, die Bildung der Elaidinsäure herbeizuführen, doch ist es mir wahrscheinlich, daß man bei Bereitung der Elaidinsäure die Anwendung von salpetriger Säure wird umgehen können.

Einwirkung des Sauerstoffs auf Elaidinsäure.

Es ist schon angeführt worden, daß die Elaidinsäure im flüssigen Zustande ebenfalls Sauerstoff aus der Luft anziehe. Meine Beobachtungen über diesen Gegenstand sind folgende. Wenn man Elaidinsäure durch einige Stunden an der Luft einer Temperatur von 100° aussetzt, so erstarrt sie beim Erkalten wohl, aber zwischen den Krystallen findet sich schon eine flüssige Substanz, welche beim Pressen der Säure Oelflecken im Papier hinterläßt. Diese Erfahrung bewog mich, die allmähliche Veränderung der Elaidinsäure an der Luft in der Weise zu beobachten, daß ich dieselbe durch vierzehn Tage einer Temperatur von beiläufig 65° aussetzte, wobei sie langsam mit ihrem Schmelzpunkt herunterging. Die Säure nahm dabei einen ranzigen, sehr unangenehmen Geruch an, welche an den der rohen erwärmten Oelsäure erinnert, und verflüchtigte sich zum Theil;

indem ein über das die Säure enthaltende Gefäß gestürztes Becherglas sich an den inneren Wänden mit fetten, stark ranzig und aromatisch riechenden Tröpfchen überzog. Nach Verlauf der bezeichneten Frist war die Elaidinsäure in eine schwerflüssige Masse übergegangen, die etwas gelblich gefärbt war und in ihrem Geruch stark an Mohnöl mahnte. Sie konnte durch salpetrige Säure nicht in Elaidinsäure zurückgeführt werden und trocknete, auf eine Glasplatte gestrichen, langsam ein. Um über die chemische Veränderung der Elaidinsäure unter diesen Verhältnissen einigen Aufschluss zu erhalten, habe ich diese Substanz analysirt.

0,3013 Grm. gaben 0,7647 Grm. Kohlensäure und 0,287 Grm. Wasser.

Daraus ergibt sich folgende empirische Formel :

		in 100 Theilen	
	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	36	2700,0	69,01 69,22
Wasserstoff	33	412,5	10,54 10,58
Sauerstoff	8	800,0	20,45 20,20
		3912,5	100,00 100,00.

Diese Formel, welche nur als ein beiläufiges Bild der Veränderung der Elaidinsäure zu gelten hat, zeigt uns, daß die Elaidinsäure wenig Wasserstoff abgegeben, aber dafür viel Sauerstoff aufgenommen hat, übrigens, wenn ein Vergleich mit den Veränderungen der Oelsäure unter ähnlichen Umständen gestattet ist, sie als die oben angeführte oxydirte Oelsäure :

zu betrachten wäre.

Noch muß ich am Schlusse dieser Abtheilung einer Behauptung der Herren Boudet und Pélouze Erwähnung thun; daß nämlich Margarinsäure, in Oelsäure aufgelöst, durch salpetrige Säure ebenfalls in Elaidinsäure übergeführt wird. Diefs ist aber, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe,

nicht der Fall, und der Irrthum der genannten Chemiker erklärt sich leicht durch das Verhalten der Margarinsäure und Elaidinsäure, in Gemengen auch bei niedrigeren Temperaturen zu schmelzen, als die einzelnen Säuren, wie ich dieß von Margarin- und Talgsäure schon oben angeführt habe. Ein Gemenge von 2 Theilen Elaidinsäure und 1 Theil Margarinsäure schmilzt bei 42° und hat übrigens noch die Eigenschaft, in Formen zu krystallisiren, welche jenen der erstarrten Elaidinsäure äußerst ähnlich sind. Gleiche Theile Elaidin- und Margarinsäure sind schon porcellanartig und durchscheinend.

Durch obigen Umstand sind Pelouze und Boudet veranlaßt worden, das Gemenge beider Säuren für Elaidinsäure zu halten, besonders da sie keine Elementaranalyse davon gemacht.

Destillationsproducte der Oelsäure.

Aus dem früher Mitgetheilten erhellt, daß die Oelsäure der gewöhnlicheren Fette als ein Gemenge von reiner Oelsäure mit den Oxydation-producten derselben zu betrachten sey. Da nun aus den Versuchen jener Chemiker, welche sich früher mit diesem Gegenstande beschäftigten, hervorzugehen scheint, daß die Oelsäuren der verschiedenen Fette auch verschiedene Destillationsproducte geben, so habe ich diese in dem bezeichneten Sinne untersucht und, wie zu erwarten war, gefunden, daß die oben berührten rohen Oelsäuren der Butter, des Gänsefettes, Olivenöls etc. stets dieselben Resultate geben, die sich nur durch ihre Mengenverhältnisse etwas von einander unterscheiden. Doch habe ich den bisher bekannten Destillationsproducten der Oelsäure einige, noch nicht beachtete, beizufügen.

Wenn Oelsäure oder oleinhaltige Fette der trocknen Destillation unterworfen werden, so verdichten sich nebst den bekannten Producten der Destillation nicht unbeträchtliche Mengen von Caprinsäure und Caprylsäure, welche in den flüssigen Kohlenwasserstoffen des Destillats gelöst bleiben. Um sie von den

übrigen zugleich entstehenden Körpern zu trennen, ist es am Besten, das Uebergegangene mit einer ziemlich verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, unter öfters wiederholtem Schütteln zu digeriren, wodurch die genannten Säuren mit Fettsäure und etwas unzerlegter Oelsäure, sowie Spuren von Essigsäure an Natron gebunden werden. Die verdünnte Salzlösung ist nun rasch abzdampfen, um sie so gut als möglich von den ihr anhängenden flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen zu befreien. Ist die Lösung schon ziemlich concentrirt und hat sich der Geruch nach den Kohlenwasserstoffen größtentheils verloren, so wird dieselbe in einer Retorte mit Weinsäure zerlegt, worauf man die flüchtigen fetten Säuren abdestillirt. Diese, an Baryt gebunden, sind dann nach der von Lerch angegebenen Methode zu trennen. Ich habe den Eigenschaften der beiden Säuren keine neuen Beobachtungen hinzuzufügen, und kann mich daher hier auf die Angabe ihrer Zusammensetzung beschränken, woraus die Identität derselben mit der Caprin- und Caprilsäure von Lerch deutlich hervorgeht.

0,275 Grm. caprinsaurer Baryt, auf die angeführte Weise dargestellt, hinterließen 0,1123 Grm. kohlen sauren Baryt = 0,0872 Baryt.

0,2805 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,5185 Grm. Kohlensäure und 0,2025 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich folgende Formel und procentische Zusammensetzung :

	Aeq.		in 100 Theilen	
			berechnet	gefunden
Kohlenstoff	20	1500,00	50,10	50,41
Wasserstoff	19	237,50	7,94	8,01
Sauerstoff	3	300,00	10,01	9,86
Baryt	1	956,88	31,95	31,72
Caprinsaurer Baryt		2994,38	100,00	100,00.

Ich habe mit reiner Caprinsäure auch das Kalksalz derselben dargestellt, welches im Wasser viel schwerer löslich ist als die Barytverbindung, und aus einer heißen wässerigen Lösung in sehr schönen glänzenden Blättchen herausfällt, während das Barytsalz ganz matt und feinkrystallinisch ist. Beide sind jedoch sehr voluminös.

0,3385 Grm. caprinsaurer Kalk gaben 0,1205 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,050 Kalk, was 14,79 pC. entspricht. Die Rechnung verlangt 14,89 pC.

Der aus der Mutterlauge herausfallende caprylsäure Baryt ergab auch die schon bekannte Zusammensetzung.

0,2198 Grm. hinterließen 0,1033 Grm. kohlen-sauren Baryt = 0,0802 Baryt, was 36,50 Theilen auf 100 entspricht.

Die Formel : $C_{18} H_{35} O_2 + BaO$ verlangt 36,18 pC.

Das aus obigem Salze dargestellte caprylsäure Silberoxyd ergab bei seiner Analyse folgende Resultate :

0,4115 Grm. hinterließen 0,178 Grm. Silber = 0,19117 Silberoxyd.

0,4563 Grm. gaben 0,643 Grm. Kohlensäure und 0,248 Grm. Wasser.

Daraus entwickelt sich die Formel und procentische Zusammensetzung des caprylsäuren Silberoxyds :

	Aeq.		in 100 Theilen	
			berechnet	gefunden
Kohlenstoff	16	1200,0	38,23	38,43
Wasserstoff	15	187,5	5,98	6,03
Sauerstoff	3	300,0	9,55	9,09
Silberoxyd	1	1451,6	46,24	46,45
Caprylsaur. Silberoxyd		3139,1	100,00	100,00.

Wenn die Barytsalze der beiden Säuren fast vollständig auskrystallisirt sind, so erhält man sehr wenig Mutterlaugen, welche noch das Barytsalz von einer oder zwei Säuren enthalten, die ich aber der sehr geringen Mengen wegen, welche

nir stets nur zu Gebote standen, einer genaueren Untersuchung nicht unterwerfen konnte. Nach dem Geruche und den übrigen äußeren Eigenschaften der ausgeschiedenen Säuren zu urtheilen, wären dieselben ein Gemenge von Valeriansäure und Buttersäure, was durch genauere Versuche zu bestätigen ist. Von capronsaurem Baryt, dessen Gegenwart ich mit Recht vermuthete, konnte ich, trotz seiner ausgezeichneten Krystallform, nie eine Spur entdecken.

Es mögen hier noch einige Bemerkungen über die Mengenverhältnisse der bei der Destillation der Oelsäure entstehenden Producte ihren Platz finden.

Wird reine Oelsäure destillirt, so ist die Menge der entstehenden Fettsäure ziemlich bedeutend, eben so bilden sich Caprin- und Caprylsäure. Diese letzteren verdanken daher ihren Ursprung nicht den in der rohen Oelsäure enthaltenen, früher besprochenen Oxydationsproducten derselben. In dem Grade aber, als sich die Oelsäure an der Luft oder im Organismus verändert, wird auch die Menge der gebildeten Fettsäure geringer, was auch die Veranlassung war, daß Bromeis aus der Oelsäure der Butter, welche stets mit größern Mengen ihrer Oxydationsproducte verunreinigt ist, keine Fettsäure zu erhalten glaubte. Da aber, wie ich bewiesen habe, die Oelsäure der Butter ebenfalls reine Oelsäure, nur in geringerer Menge enthält, so muß dieselbe auch bei der Destillation Fettsäure geben, was die Erfahrung bestätigt. Ich habe größere Quantitäten Oelsäure, aus Butter dargestellt, der trocknen Destillation unterworfen und unter den Producten dieser Operation hinreichende Mengen von Fettsäure gefunden, um sie mit allen ihren bekannten Eigenschaften rein darstellen zu können. Fettsaures Silberoxyd, welches ich mit auf diese Weise bereiteter Fettsäure darstellte, bestätigte überdies noch die Zusammensetzung dieser Säure, indem :

0,4955 Grm. des Salzes hinterließen 0,2545 Grm. Silber

= 0,2733 Silberoxyd, was 55,16 Theilen auf 100 entspricht, während die Formel : $C_{10} H_8 O_3 + AgO$ 55,79 pC. verlangt.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß die Bildung der flüchtigen Säuren der Butter in dem Grade zunehme, als die rohe Oelsäure Sauerstoff absorbiert hatte. Diefs konnte ich aber nicht beobachten, und bei den mit Oelsäure aus Gänsefett, Butter und Olivenöl in größerem Mafsstabe ausgeführten Versuchen war ich nicht im Stande, einen bemerkbaren Unterschied zwischen den gewonnenen Quantitäten der Caprin- und Caprylsäure zu entdecken. Von diesen Säuren ist die letztere immer in überwiegender Menge vorhanden, sie ist es, die sich vorzugsweise bildet.

Bei der Destillation der Elaidinsäure, welche, wie bekannt, meist unzersetzt übergeht, konnte ich mit aller Aufmerksamkeit die Bildung der beiden Säuren nicht beobachten, was bei der sonst so großen chemischen Aehnlichkeit der Oelsäure und Elaidinsäure auffallend ist, zugleich aber einen weiteren Unterschied dieser in vieler Beziehung so verwandten Säuren begründet.

Analyse der Asche der Weinrebe; von G. Crasso in Meissen.

Als mir die von Levi ausgeführte Analyse zweier Weinrebenaschen zu Gesichte kam, schien es mir nicht ganz uninteressant, die unorganischen Bestandtheile der in der Nähe von Meissen wachsenden Weinreben kennen zu lernen.

Die zu dieser Untersuchung eingäscherten ein- und zweijährigen Weinreben, wurden aus einer an einem südlichen Berggehänge gelegenen Weinpflanzung entnommen, deren Boden zum größten Theil aus dem groben Gruse der darunter liegenden