IV. *Ueber das Fett der Kartoffeln;
von Dr. H. Eichhorn in Möglin.*

Seitdem Chevreul durch seine ausgezeichnete Untersuchung über die Fette die Natur derselben näher kennen lehrte, sind die Chemiker unausgesetzt bemüht gewesen die fetten Substanzen sowohl des Thierreichs als auch des Pflanzenreichs genauer zu studiren. Das Resultat dieser Bemühungen ist eine der am besten bekannten Gruppen der organischen Chemie, die Reihe der fetten Säuren von der Form $C_n H_{n-1} O_2 + HO$ gewesen. Alle diese untersuchten Fette finden sich in den Organen der Pflanzen und Thiere, in denen sie vorkommen, in größeren Mengen, und sind entweder durch den Handel zu beziehen, indem sie in der Industrie vielfach benutzt werden, oder doch wenigstens aus den Theilen des Pflanzen- oder Thierkörpers, in denen sie vorkommen, leicht herzustellen, so daß die Beschaffung des Materials für eine Untersuchung weiter mit keinen Schwierigkeiten verknüpft ist. Anders verhält es sich mit gewissen Fetten, welche in sehr vielen Pflanzentheilen, jedoch nur in so geringen Mengen enthalten sind, daß wir höchstens einige ihrer physikalischen Eigenschaften und ihr quantitatives Vorkommen kennen. So sind in den Kartoffeln, den Runkelrüben, dem Mais, Reis, den Getreidearten, den Linsen, Erbsen u. a. Vegetabilien geringe Fettmengen nachgewiesen. Hier ist die Herstellung des Fettes mit größeren Schwierigkeiten verknüpft, schon aus dem einfachen Grunde, daß sehr bedeutende Mengen des Pflanzenkörpers mit Aether oder Alkohol extrahirt werden müssen, um nur annähernd genügende Quantitäten für eine Untersuchung zu erhalten.

Nichts desto weniger schien es mir doch wohl von Interesse zu seyn, auch diese Fette etwas genauer zu untersuchen, schon aus dem Grunde allein, weil alle zur Branntweinfabrikation benutzten Rohmaterialie eine solche geringe Menge Fett enthalten, und sich die Vermuthung leicht auf-

drängt, ob nicht die neben dem Alkohol bei der Destillation solcher gegohrenen Flüssigkeiten auftretenden Fuselöle ihren Ursprung diesen geringen Fettmengen verdanken, entweder dadurch, daß diese Fette das Fuselöl schon präexistirend enthalten, oder daß sich diese letzteren bei der Gährung aus dem ersteren bilden. In wiefern dies aus einer Säure von der Form $C_nH_nO_4$ möglich sey, werde ich weiter unten zu zeigen versuchen. Ich habe die Kartoffel zu dieser Untersuchung deshalb gewählt, weil sie ein für die Ernährung und landwirthschaftliche Industrie so wichtiges Vegetabil ist; wenn diese Arbeit, welche zum größten Theil im Laboratorium des Hrn. Prof. Magnus in Berlin ausgeführt ist, dem ich hiermit für seinen bereitwilligen Rath und Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank abstatte, nicht die nothwendigen analytischen Belege geliefert hat, um aus denselben vollständig die Constitution des Fettes abzuleiten, so trägt wohl die schwierige Beschaffung des Materials einen großen Theil der Schuld.

Der Fettgehalt der Kartoffeln wird verschieden angegeben.

Michaelis ¹⁾ fand 0,056 Proc.; Liebig ²⁾ giebt an, daß 15 Kilogramm. Kartoffeln 10^{gr},0 Fett enthielten, d. h. 0,067 Proc.; Henri ³⁾ fand 0,1 Proc.

Boussingault ⁴⁾ untersuchte sowohl ganze Kartoffeln, als auch die Schalen auf ihren Fettgehalt. Bei ersteren erhielt er 0,14 Proc. bis 0,21 Proc. an Fett, welches bei einer frischen rothen Kartoffel farblos, bei einer alten weißen jedoch von gelbbrauner Farbe, ohne Geschmack, sehr angenehmen Geruch und Butterconsistenz war. Bei den Schalen erhielt er viel mehr Fett. Die getrockneten Schalen von 5 Kilogramm. Kartoffeln gaben 8^{gr},02 Fett oder 0,16 Proc. der ganzen Kartoffelmasse.

Ich habe ebenfalls einige solche Bestimmungen des

1) Journal für practische Chemie XIII. 189.

2) *Comptes rendus* 13. Mars 1843 p. 568.

3) Boussingault, die Landwirthschaft etc. übers. v. Gräger S. 254.

4) *Annales de Chim. et de Phys. T. XIV. p. 423.*

Fettgehalts der Kartoffeln gemacht; um aber das Fett möglichst unverändert zu erhalten, habe ich die Kartoffeln nicht getrocknet, sondern dieselben auf einem Reibeisen sammt der Schale zerrieben, und den erhaltenen Brei mehrere Male mit Aether behandelt, bis derselbe nicht mehr gefärbt erschien. Das Fett wurde nach dem Abdestilliren des Aethers auf einem Uhrglase gewogen.

1) 80^{gr},0 einer so behandelten weißen Kartoffel gaben 0,066 eines grünlich schmierigen, aromatisch riechenden Fettes oder 0,082 Proc.

2) 120^{gr},0 von derselben Kartoffelart, gaben 0^{gr},078 Fett von derselben Beschaffenheit oder 0,065 Proc. Mittel aus beiden Bestimmungen 0,073 Proc.

3) 935^{gr},0 rothe Kartoffeln, die jedoch den Winter über in einem Keller gelegen hatten, wurden abgeschält, die 95^{gr},0 enthaltenen Schalen getrocknet und 5 mal mit Aether extrahirt, und der Aether abdestillirt. Es blieben 0^{gr},365 eines grünlich braunen Fettes von sehr reicher Butterconsistenz und widrigem Geschmack zurück. Auf die ganze Kartoffelmenge berechnet, beträgt dies 0,039 Proc., auf die Schalen allein 0,384 Proc. Hiernach enthalten die Schalen allein die Hälfte des Fettes der Kartoffeln, wenn man den mittleren Fettgehalt, wie ich ihn gefunden habe, zu 0,073 Proc. annimmt. Auf ihre Masse bezogen, enthalten dieselben 5 mal mehr Fett als die innere Substanz der Kartoffeln.

Diese Resultate stimmen, so weit man es erwarten konnte, mit den Angaben von Henri, Michaelis und Liebig. Boussingault fand jedoch 2 bis 3 mal so viel Fett; wohl möglich, daß das Fett, wenn man die Kartoffeln trocknet und pulvert, wie es Boussingault gethan hat, vollständiger ausgezogen wird. Ich habe das Verfahren, wie ich es oben anführte, wie gesagt deshalb gewählt, um das Fett möglichst unverändert zu erhalten; es könnte aber auch wohl seyn, daß die Kartoffeln, welche Boussingault untersuchte, fettreicher waren.

Aus diesen Fettbestimmungen ersieht man leicht, daß

die Darstellung des Fettes in etwas größeren Mengen große Quantitäten von Aether erfordern würde; ich benutzte daher eine Beobachtung, die ich am Kartoffelsaft gemacht hatte, um auf eine etwas bequemere Weise, wenn auch nicht die ganze Masse des Fettes, so doch einen Theil desselben zu gewinnen. Die Beobachtung besteht in Folgendem:

Zerreibt man Kartoffeln auf einem Reibeisen, und presst den erhaltenen Brei durch ein leinenes Tuch, so läuft ein durch Stärke stark getrübler Saft durch dasselbe, welcher durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre sich von der Oberfläche aus violett-röthlich färbt. Die Stärke setzt sich bald ab, und der Saft erscheint dann fast durchscheinend. Er trübt sich jedoch bald wieder, und nach Verlauf von einer Stunde ist die Trübung so stark, daß der Saft eine weiß-gelbliche Farbe angenommen hat. Ich glaubte anfänglich, daß diese Trübung von dem Körper herrühre, der die später eintretende dunkle Färbung des Kartoffelsaftes in den zerschnittenen Kartoffeln hervorbringt. Ich filtrirte daher den frisch gepressten Saft, um jede Einwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre abzuhalten, in einem Apparate, der mit Wasserstoffgas gefüllt war, welchen ich durch die Güte des Hrn. Prof. Beetz in Berlin erhielt, demselben, den er in seinem *Dissertatio de cobalti oxydis eorumque connubiis nonnullis* beschrieben hat¹⁾. Die Filtration ging sehr langsam von Statten, da der suspendirte Körper sich sehr fest an das Filtrum anlegte; sie dauerte etwa 14 Tage. Hierbei hatte sich der Saft in der Wasserstoffatmosphäre vollkommen frisch erhalten, denn sobald der ganz klare Saft aus dem Trichter an die Luft kam, färbte er sich wie immer violett-röthlich. Der auf dem Filtrum zurückgebliebene weißlich-gelbe Rückstand erwies sich als ein in Aether löslicher fettiger Körper von hellgelber Farbe und der Consistenz einer harten Butter. Hiernach rührt also die Trübung des Kartoffelsaftes von der Ausscheidung eines, anfänglich gelöst gewesenen, Fettes her; es war mir jedoch nicht möglich in dem getrüblen

1) Ann. Bd. LXI, S. 473.

Safte kleine Fettkügelchen, etwa wie bei der Milch, unter dem Mikroskope zu entdecken.

Die Erscheinung dieser Fettausscheidung aus dem Kartoffelsafte ist den Stärkefabrikanten schon längst bekannt, indem die oberste Schicht der Stärke verunreinigt wird, und entfernt werden muß, wenn nicht die ganze Stärke ein schmutziges Ansehen erhalten soll. Das Fett scheint nämlich an feinen Fäserchen der Cellulose, welche im Safte suspendirt sind, zu adhäriren, und mit diesen zu Boden zu sinken, und so auf der abgesetzten Stärke die gelblichweiße Lage zu bilden, welche man immer beobachtet. Es ist hiernach auch sehr wahrscheinlich, daß der geringe Fettgehalt der Stärke ebenfalls von dieser Fettausscheidung herrühre.

Kocht man nun einen solchen getrübbten Kartoffelsaft auf, so coagulirt das Eiweiß, und nimmt das Fett mit an die Oberfläche. Aus dem Gerinsel läßt sich dann das Fett mit geringeren Quantitäten Aether ausziehen.

Um nun eine etwas größere Quantität Fett nach dieser Methode darzustellen, wurden 3 Scheffel *geschälte* rothe Kartoffeln, also etwa 300 Pfd., auf einem Reibeisen zerrieben. Ich habe deshalb geschälte Kartoffeln genommen, weil ich bei dem oben erwähnten Filtrirversuche in der Wasserstoffatmosphäre ebenfalls geschälte Kartoffeln angewendet habe. Daß dabei erhaltene Fett hatte eine andere Farbe und härtere Consistenz als das bei der Bestimmung der Fettmenge der ungeschälten Kartoffeln erhaltene, woraus hervorging, daß in den Schalen mehr eines flüssigen und dunkler gefärbten Fettes enthalten ist.

Die zerriebene Masse wurde durch ein Haarsieb gegossen, der abgelaufene Saft stehen gelassen, aufgekocht und das abgeschiedene Eiweiß durch ein leinenes Filtrum getrennt. Um eine Veränderung des Fettes beim Trocknen des Eiweißes zu verhindern, wurde dasselbe noch feucht, wie es nach dem Abfließen der Flüssigkeit auf dem Filtrum zurückblieb, mit kochendem Aether behandelt. Von dem ätherischen Extracte wurde der Aether durch Destil-

lation entfernt. Als diefs bis auf etwa ein Viertel geschehen war, schieden sich nach dem Erkalten ganz feine sternförmige Nadeln ab; sie wurden durch Filtration getrennt. Die Zusammensetzung dieses festen Fettes werde ich weiter unten mittheilen.

Die von diesem festen Fette abgelaufene ätherische Flüssigkeit wurde im Wasserbade verdunstet und hinterliefs etwa ein Loth eines zweiten Fettes von gelber Farbe, angenehm aromatischem Geruch und einer Consistenz, welche die Butter bei niedrigen Temperaturen hat. Der Schmelzpunkt dieses Fettes liegt bei $42^{\circ},5$ C.; er wurde in sehr dünnwandigen Capillarröhren bestimmt, die durch Ausziehen einer gewöhnlichen Glasröhre erhalten waren. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf; die erhaltene Lösung reagirte auf Lackmus deutlich sauer. Von einer wässrigen Auflösung von *Kali causticum* wurde es schon in der Kälte, von einer Auflösung von kohlensaurem Natron in der Wärme leicht aufgenommen.

Aus diesem Verhalten zum kohlensauren Natron geht hervor, dafs das Fett keine Glycerinverbindung ist, sondern eine blofse fette Säure, was auch dadurch noch bestätigt wurde, dafs beim Erhitzen desselben ein Akroleingeruch nicht wahrnehmbar war. Ebenso deutet der unveränderte Schmelzpunkt des aus einer Kalilösung abgeschiedenen Fettes darauf hin. Eine Quantität desselben in Kali gelöst, mit Salzsäure wieder abgeschieden, und auf Wasser mehrere Male umgeschmolzen, zeigte unverändert den Schmelzpunkt des ursprünglichen Fettes von $42^{\circ},5$ C.

Dieses Vorkommen einer fetten Säure in einem Pflanzenorgane gehört wohl zu den seltneren. Das Palmöl enthält zwar immer freie Palmitinsäure, jedoch möchte diese wohl von einer schon theilweisen Zersetzung herrühren. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dafs Heintz ¹⁾ in neuester Zeit die Bildung von Margarinsäure, Palmitinsäure und Anthropinsäure aus Menschenfett, welches etwa

1) Diese Annalen 1851. Heft 10.

ein halbes Jahr gestanden hatte, beobachtet hat. Eine solche Bildung einer fetten Säure im Kartoffelfett während der Darstellung ist mir jedoch nicht wahrscheinlich.

Das Fett löste sich, wie oben erwähnt, in kaltem Alkohol leicht auf; es gelang mir daher anfänglich auch nicht dasselbe krystallisirt zu erhalten. Eine alkoholische Lösung zum freiwilligen Verdunsten hingestellt, sonderte zwar, wenn fast alles verdunstet war, warzenförmige Massen ab, jedoch war eine besondere Krystallform weiter nicht wahrnehmbar. Erst später gelang es mir aus einer Auflösung des Fettes in warmen, wässrigen Alkohol beim Erkalten desselben mikroskopische Krystalle in der Form kleiner Blättchen zu erhalten.

Die geringe Menge des erhaltenen Fettes liefs keine ausführliche Untersuchung erwarten; es schien mir daher wohl wünschenswerth, wenigstens die procentische Zusammensetzung desselben kennen zu lernen. Es wurden daher einige Verbindungen mit Kupferoxyd vorgenommen und zwar auf einer Spirituslampe mit Ueberleiten von Sauerstoffgas nach der Verbrennung, um allen Verlust von Kohlenstoff möglichst zu verhüten. Die Resultate dieser Verbindungen sind folgende:

I. 0^{gr},327 Fett lieferten 0^{gr},899 Kohlensäure und 0^{gr},344 Wasser; oder 0^{gr},2452 Kohlenstoff ¹⁾ und 0^{gr},0382 Wasserstoff.

II. 0^{gr},202 Fett gaben 0^{gr},552 Kohlensäure und 0^{gr},211 Wasser; oder 0^{gr},1507 Kohlenstoff und 0^{gr},02344 Wasserstoff.

III. 0^{gr},1603 Fett gaben 0^{gr},4455 Kohlensäure und 0^{gr},1655 Wasser; oder 0^{gr},1215 Kohlenstoff und 0^{gr},01839 Wasserstoff.

IV. 0^{gr},175 Fett gaben 0^{gr},486 Kohlensäure und 0^{gr},183 Wasser; oder 0^{gr},13254 Kohlenstoff und 0^{gr},02033 Wasserstoff.

1) C=6; H=1.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	74,98	74,53	75,79	75,74
Wasserstoff	11,68	11,60	11,47	11,62
Sauerstoff	13,34	13,87	12,74	12,64
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

No. I und II sind von dem Fett, dessen Darstellung ich so eben beschrieben habe; No. II ist 14 Tage später analysirt als No. I. Das Material zu No. III und IV ist besonders für die Analyse in möglichst kurzer Zeit (2 Tagen) dargestellt. Ich habe diese besondere Darstellung von Kartoffelfett deshalb vorgenommen, weil sich das Fett an der Luft schnell verändert, was sich schon zeigt, wenn man II mit den übrigen Analysen vergleicht. Die folgenden Verbindungen zeigen diese Oxydationen noch deutlicher:

V. 0^{gr},2305 Fett gaben 0^{gr},6175 Kohlensäure und 0^{gr},240 Wasser; oder 0^{gr},16841 Kohlenstoff und 0^{gr},0267 Wasserstoff.

VI. 0^{gr},209 Fett gaben 0^{gr},564 Kohlensäure und 0^{gr},216 Wasser; oder 0^{gr},15382 Kohlenstoff und 0^{gr},024 Wasserstoff.

VII. 0^{gr},235 Fett gaben 0^{gr},6295 Kohlensäure und 0^{gr},2375 Wasser; oder 0^{gr},17168 Kohlenstoff und 0^{gr},02639 Wasserstoff.

VIII. 0^{gr},203 Fett gaben 0^{gr},525 Kohlensäure und 0^{gr},1975 Wasser; oder 0^{gr},1432 Kohlenstoff und 0^{gr},02194 Wasserstoff.

IX. 0^{gr},186 Fett gaben 0^{gr},4815 Kohlensäure und 0^{gr},180 Wasser; oder 0^{gr},13132 Kohlenstoff und 0^{gr},020 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kohlenstoff	73,06	73,60	73,05	70,60	70,54
Wasserstoff	11,56	11,48	11,23	10,75	10,80
Sauerstoff	15,38	14,92	15,72	18,65	18,66
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Das Material zu den Analysen V, VI und VII war dasselbe wie zu I und II; es hatte jedoch während 8 Wochen in einer Schale mit Papier bedeckt der Luft ausgesetzt gestanden. Das Fett zu den Analysen VIII und IX war längere Zeit in kleinen Cylindern der Einwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit ausgesetzt gewesen. Offenbar ist diese Aufnahme von Sauerstoff wohl einer in dem Kartoffelfett enthaltenen flüssigen Säure zuzuschreiben, die entweder Oelsäure oder eine dieser verwandte Säure seyn mußte, wie sich diess auch später bestätigte.

Betrachtet man die eben angeführten Analysen, sowohl die des frischen Fettes als auch des durch Luft veränderten, so sieht man, wenn man dieselben in den kleinsten Atomgewichten ausdrückt, daß Kohlenstoff und Wasserstoff nicht in demselben Verhältniß stehen wie bei den anderen fetten Säuren. Sie geben alle mehr Kohlenstoff- als Wasserstoffäquivalente. So würden im Mittel die Analysen des frischen Fettes einer Formel $C_{32}H_{29}O_4$ entsprechen, die des an der Luft veränderten der Formel $C_{31}H_{30}O_5$, am nächsten kommen, und endlich das durch Sauerstoff veränderte Fett am besten durch die Formel $C_{33}H_{32}O_7$, ausgedrückt werden. Dieser Ueberschuß der Kohlenstoffäquivalente über die des Wasserstoffs, ähnlich wie bei den Glycerinverbindungen der fetten Säuren, liefs allerdings vermuthen, daß in dem Kartoffelfett noch Glycerin enthalten wäre; nach dem oben angeführten chemischen Verhalten desselben, besonders gegen kohleusuren Natron, war diess jedoch nicht wahrscheinlich; vielmehr ist es auch hier wohl eine der Oelsäure in ihrer Zusammensetzung ähnliche Säure, welche, ebenso wie die schnelle Oxydation des Fettes, auch diese Ungleichheit der Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente hervorbringt. Eine später angestellte Atomgewichtsbestimmung des Fettes zeigte diese Ungleichheit nicht, wie aus folgender Analyse des Silbersalzes hervorgeht. Letzteres war aus demselben Fett dargestellt, welches zu den Analysen V, VI und VII verwendet war; jedoch waren dazwischen einige Monate verstrichen, wäh-

rend welcher Zeit das Fett nicht besonders vor dem Luftzutritt geschützt war.

X. 0^{gr},1645 Silbersalz gaben in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt 0^{gr},319 Kohlensäure, 0^{gr},130 Wasser, und 0^{gr},0445 Silber oder 0^{gr},087 Kohlenstoff, 0^{gr},0144 Wasserstoff und 0^{gr},0478 Silberoxyd.

XI. 0^{gr},188 Silbersalz gaben 0^{gr},1445 Wasser und 0^{gr},049 Silber; oder 0^{gr},01605 Wasserstoff und 0^{gr},05263 Silberoxyd. Der Kaliapparat zerbrach während der Verbrennung.

In 100 Theilen:

	X.	XI.		Berechnet.
Kohlenstoff	52,89	—	36	53,07
Wasserstoff	8,79	8,60	35	8,69
Sauerstoff	9,22	—	5	9,71
Silberoxyd	29,00	28,02	1	28,55
	<u>100,00.</u>			<u>100,00.</u>

Die Formel $C_{36}H_{35}O_3 + AgO$ würde hiernach die Zusammensetzung des Silbersalzes am besten ausdrücken. Es war diese Atomgewichtsbestimmung, um mich zu überzeugen, ob die in dem Kartoffelfett enthaltenen Säuren die Form $C_nH_nO_2$ hätten, um so wünschenswerther, als das S. 232 erwähnte feste Fett, das bei der Darstellung nach dem theilweisen Abdestilliren des Aethers in feinen Nadeln herauskrystallisirte, eine von den übrigen Fetten noch abweichende Zusammensetzung zeigte. Dieser Körper war von ganz weißer Farbe, und löste sich wenig in Aether und Alkohol; ebenso wurde er von Kalilauge nicht angegriffen. In einem Oelbade bis 270° C. erwärmt, schmolz er noch nicht, bräunte sich nur etwas; erst beim Erhitzen auf einem Platinblech in der Spiritusflamme wurde er flüssig, zersetzte sich jedoch dabei, und verbrannte mit hellleuchtender Flamme. Nach diesen Eigenschaften würde dieser Körper mit dem Korkwachs sehr nahe übereinkommen. Zwei Verbindungen gaben folgende Resultate:

XII. 0^{gr},133 Fett gaben 0^{gr},348 Kohlensäure und 0^{gr},121

Wasser; oder 0^{gr},0949 Kohlenstoff und 0^{gr},01344 Wasserstoff.

XIII. 0^{gr},169 Fett gaben 0^{gr},442 Kohlensäure und 0^{gr},153 Wasser; oder 0^{gr},12054 Kohlenstoff und 0^{gr},01699 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	XII.	XIII.		Berechnet.
Kohlenstoff	71,36	71,32	36	71,52
Wasserstoff	10,10	10,06	30	9,93
Sauerstoff	18,54	18,62	7	18,55
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>		<u>100,00.</u>

Die Formel $C_{36}H_{30}O_7$ würde die Zusammensetzung am besten ausdrücken.

Ebenso wie in dem verseiften Fett gleiche Aequivalente von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten waren, so zeigte auch das destillierte Fett eine solche Gleichheit. Es wurde nämlich eine Quantität Fett in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen. Schon im Retortenhalse verdichtete sich eine gelbe fette Masse, etwas mehr bräunlich als die angewandte Säure; in der Retorte blieb ein geringer kohligter Rückstand zurück. Die erhaltene Säure wurde auf Wasser umgeschmolzen, in Aether gelöst, filtrirt und letzterer wieder verdunstet. Zwei Analysen gaben folgende Werthe.

XIV. 0^{gr},1615 destillirtes Fett lieferten 0^{gr},437 Kohlensäure und 0^{gr},182 Wasser; oder 0^{gr},1192 Kohlenstoff und 0^{gr},0202 Wasserstoff.

XV. 0^{gr},1425 Fett gaben 0^{gr},390 Kohlensäure und 0^{gr},167 Wasser oder 0^{gr},10636 Kohlenstoff und 0^{gr},01855 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	XIV.	XV.		Berechnet.
Kohlenstoff	73,79	74,63	30	74,38
Wasserstoff	12,52	13,09	30	12,40
Sauerstoff	13,69	12,28	4	13,22
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>		<u>100,00.</u>

Da diese bis jetzt ausgeführten Analysen zu keinem recht befriedigenden Resultate geführt hatten, und das Material verbraucht war, so stellte ich mir von Neuem auf ganz dieselbe Weise aus 300 Pfd. einer anderen Kartoffelart eine Quantität Fett dar. Hierbei wurde gleichfalls wiederum eine geringe Quantität des erwähnten wachsartigen Körpers erhalten. Die Ausbeute an Fett war nicht größer als früher, das äufser Ansehen und die übrigen Eigenschaften desselben ganz die oben angeführten. Es wurde, sobald es dargestellt war, verseift, die Seife wieder mit Salzsäure zersetzt und die erhaltene fette Säure auf Wasser umgeschmolzen. Es gelang mir jetzt, wie oben schon erwähnt, die Säure aus wäfsrigem Alkohol krystallisirt zu erhalten, wenngleich die Krystalle nur äufserst klein waren. Zu dem Ende wurde die Säure in Alkohol bei einer Temperatur aufgelöst, die den Schmelzpunkt des Fettes, also $42^{\circ},5$ C., nicht erreichte. Alsdann wurde Wasser zugesetzt, bis sich eine Trübung zeigte, die durch Zusatz von etwas Alkohol im Steigern der Temperatur bis 40° C. wieder verschwand. Nach dem Erkalten war die Masse von einem Gewebe ganz feiner Krystalle wie erstarrt. Diese Krystalle zeigten unter dem Mikroskope die Gestalt kleiner an den Rändern ausgezackter Blättchen. Sie wurden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und zeigten, mit wäfsrigem Alkohol ausgeseift, eine schwach gelbliche Farbe. Durch Umrückkristallisiren, auf ganz dieselbe Weise, wurden sie ganz weifs erhalten; ihr Schmelzpunkt war 52° C.

Als ich die Säure so weit dargestellt hatte, las ich die Arbeit des Hrn. Professor Heintz über das Menschenfett und die von demselben dabei befolgte Methode der Trennung der festen fetten Säuren. Diefs veranlafste mich diese Methode der Trennung mittelst Bleizucker auch auf diese Säure anzuwenden, obgleich ich nur sehr geringe Quantitäten davon hatte. Es gelang mir in der That dieselbe noch in zwei Säuren zu spalten, von denen die eine einen Schmelzpunkt von 50° C., die andere von 58° C.

hatte. Das Bleisalz mit dem Schmelzpunkt 50° krystallisirte beim Erkalten des Gemisches der alkoholischen Lösung der fetten Säure mit Bleizucker zuerst in ganz feinen Blättchen heraus; das Bleisalz der Säure mit dem Schmelzpunkt 53° wurde durch Fällen mit überschüssigem Bleizucker aus der Mutterlauge des ersteren erhalten. Beide Salze durch Salzsäure zersetzt, lieferten Säuren, welche aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt ganz weifs waren, und aus ganz kleinen mikroskopischen Blättchen bestanden. Ihre Mengen waren aber so gering, dafs eine abermalige Behandlung mit essigsauerm Bleioxyd nicht möglich war, da von der schwerer schmelzbaren Säure nicht einmal zu einer Verbrennung hinreichend Material vorhanden war.

Die leichter schmelzbare Säure war in etwas gröfserer Quantität vorhanden, so dafs wenigstens eine Atomgewichtsbestimmung damit vorgenommen werden konnte. Zu dem Ende wurde sie in einer Lösung von kohlen-sauerm Natron gelöst, die Lösung zur Trockne abgedampft und in Alkohol absolut aufgenommen. Die filtrirte Lösung mit salpetersauerm Silberoxyd gefällt, gab einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Filtriren und Aussüfsen etwas bräunlich färbte. Eine Verbrennung zeigte folgende Zusammensetzung:

XVI. $0^{\text{gr}},163$ Silbersalz gaben $0^{\text{gr}},305$ Kohlensäure und $0^{\text{gr}},130$ Wasser, oder $0^{\text{gr}},08318$ Kohlenstoff und $0^{\text{gr}},01444$ Wasserstoff.

XVII. $0^{\text{gr}},124$ Silbersalz in einem Platintiegel geglüht gaben $0^{\text{gr}},0385$ Silber oder $0^{\text{gr}},04135$ Silberoxyd.

XVIII. $0^{\text{gr}},090$ Silbersalz gaben $0^{\text{gr}},0275$ Silber oder $0^{\text{gr}},0319$ Silberoxyd.

In 100 Theilen:

	XVI.	XVII.	XVIII.
Kohlenstoff	51,05	—	—
Wasserstoff	8,86	—	—
Sauerstoff	—	—	—
Silberoxyd	—	33,35	32,87.

Mittel aus beiden Silberbestimmungen: Silberoxyd 33,11.
 Hieraus würde sich folgende Formel ergeben:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	51,05	30	51,58
Wasserstoff	8,86	29	8,31
Sauerstoff	6,98	3	6,87
Silberoxyd	33,11	1	33,24.

Nimmt man nun an, dafs in den Salzen 1 At. Wasser der Säure durch 1 At. Basis vertreten sey, so würde die freie Säure die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$ erhalten. Die procentische Zusammensetzung der durch Destillation des Kartoffelfetts erhaltenen Säure läfst sich, wie ich gezeigt habe, durch dieselbe Formel ausdrücken. Ob diese beiden Säuren identisch sind, lasse ich jedoch dahin gestellt seyn.

Für die Säure $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$ schlage ich den Namen Solanostearinsäure vor. Sollte sich ihre Zusammensetzung noch weiter bestätigen, so würde sie eine wesentliche Lücke in der Reihe der Säuren von der Form $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}_4$ ausfüllen. In ihren physikalischen Eigenschaften charakterisirt sie sich durch ihren Schmelzpunkt (50°C.) und ihre geringe Krystallisationsfähigkeit. Ihr Verhalten zu Basen und anderen Körpern zu untersuchen, war mir wegen Mangels an Material nicht möglich. Ist sie wirklich mit der oben angeführten destillirten Säure identisch, so würde zu ihren Eigenschaften noch die Flüchtigkeit in höheren Temperaturen hinzukommen.

Ich habe oben angeführt, dafs bei dem ersten Krystallisiren der Lösung des Kartoffelfetts aus wäfsrigem Alkohol eine Mutterlauge zurückblieb. Diese Mutterlauge, ebenfalls mit Bleizucker behandelt, setzte noch eine sehr geringe Quantität festes Bleisalz ab; der grösste Theil blieb selbst beim Zusatz von überschüssigem essigsäurem Bleioxyd gelöst, und lieferte, nach der Zersetzung mit Salzsäure, eine bei gewöhnlicher Temperatur schmierig flüssige Säure, von brauner Farbe, so dafs also das Kartoffelfett hiernach aus drei Säuren besteht: zwei festen,

von

von denen die eine den Schmelzpunkt von 50° , die andere von 58° hat, und einer flüssigen. Einige Eigenschaften dieser letzteren Säure werden sich aus folgender Untersuchung des Fettes aus *nicht geschälten* Kartoffeln ergeben.

Zur Darstellung dieses Fettes wurden 3 Scheffel frisch geernteter rother Kartoffeln in Scheiben geschnitten, bei etwa 100° getrocknet, alsdann gepulvert und mit Alkohol extrahirt. Das erhaltene Extract war braun gefärbt, was theilweise wohl daher rühren mochte, daß die Masse beim Digeriren mit dem Alkohol etwas angebrannt war. Der Alkohol wurde abdestillirt, und der letzte Rest im Wasserbade verjagt. Die zurückgebliebene dunkelbraune Masse wurde mehrere Male hinter einander mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdunstet.

Das so erhaltene Fett war von brauner Farbe, unangenehmen Geschmack und zeigte nicht den aromatischen Geruch, den das aus ungetrockneten, zerriebenen Kartoffeln dargestellte Fett hat. Die Consistenz war die eines sehr dicken Syrups. Das Verhalten gegen Lackmuspapier, kautischen und kohlen sauren Alkalien war ganz ebenso wie bei dem Fette aus geschälten Kartoffeln; von Alkohol und Aether wurde es ebenfalls leicht aufgelöst. Die aus demselben dargestellte Kaliseife war dunkelbraun; durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und wieder Absalzen konnte sie auch nur sehr wenig entfärbt werden. Ich trennte daher die Säure wieder vom Kali, löste sie in Alkohol auf und leitete so lange Ammoniakgas hindurch, bis die Flüssigkeit stark darnach roch. Hierauf fällte ich mit einer überschüssig hinzugesetzten Auflösung von Chlorbaryum in wäsrigem Alkohol. Ich hoffte hierdurch eine weniger gefärbte Barytverbindung als Niederschlag und den Farbstoff in dem Alkohol gelöst zu erhalten. Dieß trat jedoch nicht ein; der Niederschlag war ziemlich braun gefärbt und die überstehende Flüssigkeit hatte eine röthlich-braune Farbe. Beide wurden durch Filtration getrennt, und die alkoholische Flüssigkeit verdunstet. Diese schied, als sie auf etwa $\frac{1}{3}$ verdunstet war, eine dickflüssige Barytverbindung

aus, welche durch weiteres Verdampfen noch vermehrt wurde. Mit Alkohol und Salzsäure zerlegt, lieferte diese flüssige Verbindung eine Säure, welche flüssig war, der Niederschlag jedoch eine feste Säure; beide waren sehr braun gefärbt.

Aus diesem Verhalten der Säuren des Kartoffelfetts zu einer alkoholischen Barytlösung geht hervor, daß eine flüssige Säure in demselben enthalten ist, dessen Barytverbindung leicht in Alkohol löslich ist, und sich auch dann noch gelöst erhält, wenn ein großer Theil des Alkohols verdunstet ist. Da dieses Verhalten ein von dem des gewöhnlichen ölsauren Baryts abweichendes ist, so suchte ich auch das Bleisalz dieser flüssigen Säure darzustellen. Zu dem Ende wurde das flüssige Fett in Alkohol gelöst und mit essigsauerm Bleioxyd im Ueberschuß versetzt. Es bildete sich ein röthlich-brauner Niederschlag, aber nur in sehr geringer Menge, während der bei weitem größte Theil des Bleisalzes in Lösung blieb. Dieser Niederschlag löste sich zwar ebenso wie das ölsäure Bleioxyd in Aether, lieferte jedoch beim Zersetzen der Aetherlösung mit Salzsäure haltendem Wasser kein flüssiges, sondern ein festes Fett, dessen Schmelzpunkt bei 35° C. lag. Auch dieses Verhalten der flüssigen Säure zu Bleizucker zeigt wohl deutlich, daß dieselbe keine gewöhnliche Oelsäure ist. Um hierüber noch mehr Gewissheit zu erlangen, leitete ich durch einen Theil derselben einige Minuten lang salpetrige Säure; ein Erstarren der Masse, welches auf ein Entstehen von Elaidinsäure hätte hindeuten können, zeigte sich jedoch nicht. Ich möchte für diese Säure den Namen Solanoleinsäure vorschlagen; sie würde sich dadurch charakterisiren, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, daß ferner ihre Auflösung in Alkohol durch eine alkoholische Lösung von Bleizucker nicht gefällt wird und die Verbindung der Säure mit Baryt in Alkohol, selbst in wasserhaltendem, löslich ist.

Das zuerst als Niederschlag erhaltene Barytsalz lieferte, wie schon erwähnt, eine feste Säure, die sehr braun ge-

färbt war. Durch Umkrystallisiren aus wäſſrigem Alkohol wurde sie etwas weniger gefärbt erhalten, und mit Bleizucker behandelt gab sie eine Säure, deren Schmelzpunkt bei 51,5 C. lag. Ihre bräunliche Färbung und geringe Menge lieſſen jedoch nicht hoffen, daſſ bei einer öfteren Behandlung mit Bleizucker eine für eine Analyse hinreichend reine und genügende Quantität erhalten werden würde. Ich habe deshalb eine Untersuchung dieser Säure weiter nicht vorgenommen; sie ist ohne Zweifel eine Mischung aus den oben erwähnten festen Säuren des Fettes aus geschälten Kartoffeln.

Die aus dieser Untersuchung hervorgegangenen Resultate würden demnach folgende seyn:

1. Das Fett der Kartoffeln ist in der ganzen Masse derselben nicht gleichmäſſig vertheilt; die Schalen enthalten mehr Fett als die innere Masse und zwar etwa die Hälfte des ganzen Fettes, dessen Menge noch nicht 0,1 Proc. erreicht.

2. Das in den Schalen enthaltene Fett hat eine weiche Consistenz, wegen des gröſſeren Gehalts eines flüssigen Fetts; daſſ in der inneren Kartoffelmasse enthaltene Fett ist mehr fest und im Saſte gelöst, scheidet sich jedoch nach einiger Zeit ab.

3. In Berührung mit der Luft verändert sich das Fett schnell durch Sauerstoffaufnahme. Wahrscheinlich ist es die im Fett enthaltene flüssige Säure, die sich oxydirt.

4. Das Kartoffelfett besteht aus fetten Säuren und scheint gar kein Glycerin zu enthalten.

5. Es sind wenigstens drei fette Säuren in dem Kartoffelfett enthalten; die Solanostearinsäure $C_{30}H_{50}O_4$, welche fest ist und bei 50° C. schmilzt, die Solanoleinsäure, welche flüssig und durch ihr Verhalten zu Bleizucker von der Oleinsäure unterschieden ist, und eine dritte feste Säure, deren Schmelzpunkt bei 58° C. oder noch höher liegt.

6. Auſserdem ist noch ein wachsartiger Körper in äüſerst geringer Menge enthalten, welcher in ganz feinen Nadeln krystallisirt und einer Formel $C_{36}H_{50}O_7$ entspricht.

Schließlich möchte ich noch mit einigen Worten auf die oben S. 228 angedeutete Möglichkeit des Entstehens der Fuselöle, speciell des Amyloxydes, durch ein bloßes Zerfallen der Säuren von der Form $C_n H_n O_4$, ähnlich wie der Zucker bei der Gährung, zurückkommen.

Betrachtet man nämlich die Reihe der fetten Säuren und der Amyloxydverbindungen derselben, so sieht man, daß diese letzteren metamer sind mit den höher in der Reihe liegenden Säuren. So ist:

1 At. Essigsäures	Amyloxyd	$C_{14} H_{14} O_4$	= 1 At. Oenanthylsäure
1 At. Buttersäures	»	$C_{18} H_{18} O_4$	= 1 At. Pelargonsäure
1 At. Oenanthylsäures	»	$C_{24} H_{24} O_4$	= 1 At. Laurinsäure
1 At. Caprinsäures	»	$C_{30} H_{30} O_4$	= 1 At. Solanostearinsäure
1 At. Laurinsäures	»	$C_{34} H_{34} O_3$	= 1 At. Margarinsäure.

Sollte bei der Gährung, neben der Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, auch ein solches Zerfallen der fetten Säuren mit größerem n in Amyloxyd und eine fette Säure mit kleinerem n stattfinden? oder doch wenigstens bei einigen derselben?

Um diese Frage für die Säuren des Kartoffelfetts zu beantworten, habe ich zwei Zuckerlösungen in Gährung versetzt, von denen die eine bloß Rohrzucker, die andere außerdem noch auf 12 Loth Rohrzucker, in 1,5 Quart Wasser gelöst, 2 Drachmen Kartoffelfett aus ungeschälten Kartoffeln enthielt. Die Auflösung des letzteren war durch kohlen-saures Natron bewirkt; als Gährungsmittel wurde gewöhnliche Bierhefe verwandt, die vorher mit destillirtem Wasser ausgewaschen war. Der Verlauf der Gährung war in beiden Flüssigkeiten gleich; ein besonderer Geruch war bei der mit Kartoffelfett versetzten Zuckerlösung nach der Gährung auch nicht zu bemerken, wohl aber hatte dieselbe einen entschieden bitteren Geschmack angenommen, der vor der Gährung nicht vorhanden war, ähnlich dem, welchen die vergohrne Kartoffelmaische bei der Branntweinfabrikation hat. Auch nach der Destillation, welche mittelst Dampf ausgeführt wurde, war im Geruch der beiden Destillate kein besonderer Unterschied wahrzunehmen.

Hiernach könnte es scheinen als nähme das Kartoffelfett an der Bildung des Fuselöls bei der Gährung keinen Antheil; jedoch ist dieß wohl keineswegs als bewiesen anzunehmen. Ebenso wie zur Buttersäure- und Milchsäuregährung eine eignes Ferment nothwendig ist, so möchte auch wohl zur Fuselölgährung, wenn eine solche existiren sollte, ein eignes Ferment nöthig seyn, welches vielleicht in den nicht coagulirbaren eiweißartigen Stoffen der Kartoffel zu suchen wäre. Ich behalte es mir noch vor, durch anderweitige Versuche dieß später weiter zu verfolgen.

V. *Ueber die Fluorsalze des Antimons;*
von F. A. Flückiger,

Assistenten am chemischen Laboratorium der Universität zu Heidelberg.

Ueber den Begriff »Salz« sind die Chemiker noch getheilter Ansicht. Lavoisier kannte bloß Sauerstoffsalze und stellte daher den Satz auf, daß die Salze quaternäre Verbindungen seyen, entstanden durch Vereinigung einer Säure mit einer Basis.

Nachdem die wahre Natur des Kochsalzes aufgeklärt war, mußte der enorme Unterschied zwischen dessen Constitution und der der quaternären, *sauerstoffhaltigen* Salze auffallen. Berzelius führte daher für die binären Salze den Namen *Haloïdsalze* ein.

Davy suchte den Gegensatz zwischen beiden Arten von Salzen dadurch zu heben, daß er nur binäre annahm und alle Säuren für Wasserstoffsäuren erklärte. Bietet diese Ansicht auch manche Vorzüge, so trifft sie doch der Vorwurf, sich auf gar zu viele hypothetische Verbindungen von ganz irrationeller Zusammensetzung stützen zu müssen.