flüssig erscheinen mag, weil diese letztere unter ganz anderen Verhältnissen als etwa das Morphin und manche Ptomaine aus wässerigen Flüssigkeiten in Äther und andere in analoger Weise verwendete Ausschüttelungsmittel übergeht und zudem nur in einzelnen Reaktionen dem bekannten Opiumalkaloid ähnlich ist, so darf andererseits wohl an die jedem Fachmanne bekannte, wenn auch noch öfters ungenügend berücksichtigte Erscheinung erinnert werden, wonach die Löslichkeitsverhältnisse zahlreicher Substanzen und damit auch ihr Übertritt aus einer Flüssigkeit in eine andere in hohem Maße von der Reinheit der betreffenden Lösungen bezw. von der Gegenwart dritter Stoffe beeinflusst werden, so daß wir nur allzu häufig bei gewissen Untersuchungen chemische Verbindungen da vorfinden, wo sie keineswegs hinzugehören scheinen, somit Verwechslungen auch dann begehen können, wenn solche theoretisch kaum zu erwarten sind.

Zürich, im März 1890.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Untersuchung des Rindermarkes (Medullinsäure?).

Von K. Thümmel-Breslau.

(Eingegangen den 9. IV. 1890.)

1860 veröffentlichte Carl Eylerts in dieser Zeitschrift¹ eine Untersuchung des Knochenmarkfettes, wobei er zwei ältere Arbeiten von Berzelius (1806) und John (1814) anzieht, die sich hauptsächlich mit den physikalischen Eigenschaften dieses Fettes beschäftigen. Eylerts giebt an, daß das Markfett der großen Röhrknochen von *Bos taurus* L. einen Schmelzpunkt von 45,5° (Berzelius 45°), einen Erstarrungspunkt von 35° habe, sich in 2420 Teilen kaltem Alkohol (90proz.), zu 1/150 in heißem Alkohol löse, keine flüchtigen Fettsäuren, keine Stearinsäure, dagegen annähernd 46 Proz. Palmitinsäure, 44 Proz. Ölsäure und 10 Proz. einer neuen Säure enthalte, die er Medullinsäure nannte.

¹ Arch. d. Pharm. CLIV. Bd., II. Heft, p. 129.

Die Trennung dieser Säuren bewirkte Eylerts durch vier fraktionierte Fällungen aus einer alkoholischen Seifenlösung mittels Magnesiumacetat, Zersetzen des Magnesiumsalzes und Umkrystallisieren der abgeschiedenen Fettsäuren bis zum konstanten Schmelzpunkt. Die Identität der Ölsäure wurde an der äußeren Beschaffenheit und dem Resultat beim Veraschen des Bleisalzes, die der Palmitinsäure durch den Schmelzpunkt von 62° und Erstarrungspunkt von $55,5^{\circ}$ festgestellt. Die Medullinsäure (p. 135) ist nach Eylerts $C_{21}H_{42}O_2$ zusammengesetzt, schmilzt bei $72,5^{\circ}$, erstarrt bei 67° und steht in der Fettsäurereihe zwischen der Behen- und Arachinsäure.

Da Eylerts' Resultate bis dahin keine Bestätigung fanden, so habe ich die Untersuchung nachgearbeitet.

Glyceride des Rindermarkes.

Rindermark erscheint von mehr oder minder fester Konsistenz in Stücken, welche die Form der Knochenhöhle besitzen, in der sie stecken. Gewöhnlich ist es gelblich, durch Blutgefäße schwach rosa gefärbt, ausgeschmolzen bildet es eine feste, gelbweiße Masse, die beim längeren Aufbewahren körnig durchsetzt ist. Frisches Markfett enthält (im Durchschnitt von fünf Versuchen) 7,62 Proz. Wasser und 0,39 bis 0,48 Proz. Membran.

Zur Bestimmung der letzteren wurde frisches Fett so lange mit Wasser ausgeknetet, bis das abfließende Wasser farblos war. Der Rückstand wurde zunächst mit Äther ausgezogen, die Lösung abfiltriert und im Soxhlet'schen Apparat der Rückstand durch Äther vom Fett befreit. Die das Mark durchsetzenden, nadelfeinen Knochen wurden möglichst ausgelesen, was allerdings nur unvollständig gelingt, die rückständige Membran mit heißem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und gepulvert. (Analyse s. u.)

Die Bestimmung des Schmelzpunktes geschah im beiderseits offenen Kapillarrohr unter Wasser nach Wimmel. Bekanntlich werden dabei verschiedene Methoden gehandhabt, z. B. in einem unten geschlossenen Kapillarrohre mit und ohne Platindraht, dann Überziehen der Thermometerkugel mit Substanz und Erwärmen in Wasser oder über einer Kupferplatte u. s. w. Je nach der Substanz, je nach der Übung und Vorliebe des Arbeiters sind sie mehr oder minder brauchbar, man behilft sich, weil eine absolut fehlerfreie Methode zur Schmelzpunktbestimmung nicht bekannt ist. Die zur Anwendung gekommene Methode beruht

darauf, daß ein in einem beiderseits offenen Kapillarrohr befindlicher kleiner Fettpfropf beim Schmelzen seiner äußeren Wandung durch den Druck des Wassers nach oben rutscht.

Für ausgeschmolzenes Rindermark, das nach Berzelius bei 45° , nach Eylerts bei $45,5^{\circ}$ schmilzt, lassen sich bezüglich des Schmelzpunktes nur Grenzzahlen angeben. Ich habe Markfette unter den Händen gehabt, die bei 46° , aber auch solche, die bei 42° schmolzen, bei den ersteren lag der Erstarrungspunkt bei 38° , bei den letzteren bei $34,5^{\circ}$. Diese Schwankungen beruhen aber nicht, wie manche vermuten,¹ auf der Unsicherheit der Bestimmungsmethoden, sondern sie liegen wesentlich in der Beschaffenheit des Fettes. Das Mark des Rindes wird bei normaler Fütterung erst vom vierten Lebensjahre ab fest. Ich habe mir Mark von einem $21\frac{1}{2}$ jährigen Bullen beschafft, dessen Schmelzpunkt nur bei 37° , sein Erstarrungspunkt bei 30° lag. Ebenso schwankt der Schmelzpunkt des Fettes gut gemästeter Ochsen, von verschiedenen Körperstellen entnommen, zwischen 41 bis 50° , derjenige des Fettes eines mittelfetten Ochsen zwischen $42,5^{\circ}$ und $49,5^{\circ}$.² Wir müssen daher sagen, daß je nach Alter, Fütterung u. s. w. der Schmelzpunkt des Rindermarkes zwischen 37 bis 46° , der Erstarrungspunkt von 30 bis 38° stehen kann, Schwankungen, die lediglich durch den mehr oder minder hohen Gehalt an Triolein bedingt werden (vergl. u. Jodzahl).

Wird Rindermark am Rückflußkühler mit Alkohol erhitzt, so tritt teilweise Lösung ein. Läßt man letztere erkalten, so scheidet sich eine weißse, flockige Masse ab, die aber ebenso wie das gelöste Fett ein Glycerid ist, sich verseifen läßt und Akrolein beim Erhitzen giebt. Der Schmelzpunkt des ungelösten Fettes lag bei 46° , der des heiß gelösten, nach dem Erkalten abgeschiedenen bei 39° , derjenige des auch kalt gelösten bei 48° . Mithin kann man, wie vielleicht bei allen gemischten Glyceriden, von einer Löslichkeit des Rindermarkes in Alkohol nicht gut reden, da das gelöste Fett ein anderes wie das ungelöste ist.

Mark von altem Rind, Schmelzpunkt 46° , wurde getrocknet und filtriert und zur Bestimmung der Jodzahl in reinem Chloroform gelöst, mit v. Hübl'scher Lösung behandelt, ungebundenes Jod zurückgemessen. $0,2318$ g Mark addierten $0,09074$ g Jod, mithin betrug die Jodzahl $39,1$, der Gehalt an Triolein 43 Proz. Dagegen nahmen $0,4058$ g eines Markes vom Schmelzpunkt 42° $0,18148$ g Jod auf, Jodzahl also $44,7$, ferner

¹ Vergl. Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie IV. Bd., p. 134.

² König, Nahrungsmittel, III. Aufl., Berlin 1889, p. 199.

0,3377 g Mark von 2½jährigem Rind, Schmelzpunkt 37°, 0,18341 g Jod, Jodzahl 54,3. Mithin schwankte der Gehalt an Triolein in den verschiedenen Markproben zwischen 43,0 und 62,9 Proz., womit gleichzeitig auch die Verschiedenheit der Schmelzpunkte ihre Erklärung finden dürfte.

Die Hehner'sche Zahl, welche den Prozentgehalt der Fette an unlöslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren angeben soll,¹ war für Mark von altem und jungem Rind fast ganz gleich, sie betrug 93,4 Proz. und 93,0 Proz. Dagegen betrug die Sättigungsfähigkeit (Köttstorfer-Valenta's Verseifungszahl) auf 1000 Teile Glycerid für altes Rind 193,1, für junges Rind 204,7 Ätzkali. Nach Benedikt ist die Verseifungszahl für Rindertalg 196,5, für Olivenöl 191,8 bis 203, für Butter 227, mithin steht Talg zwischen Mark von altem und jungem Rind. Aus den gefundenen Werten berechnet sich der Glyceringehalt nach Köttstorfer für Mark von altem Rind auf 10,56 Proz., für das von jungem Rind auf 11,18 Proz.

Die Analyse des Zellgewebes (s. oben) ergab nachstehendes Resultat.² Die Stickstoffbestimmung geschah nach Will und Varrentrap. 0,4068 g Membran sättigten 4,3 ccm normale Salzsäure = 14,79 Proz. N und 0,6108 Membran 6,5 ccm normale Salzsäure = 14,89 Proz. N, im Durchschnitt 14,84 Proz. N. Bei der Verbrennung gaben 0,2238 g Membran 0,3724 CO₂, 0,1392 H₂O und 0,0230 g Asche. Mithin:

C	45,38 Proz.,
H	6,90 "
N	14,84 "
O	22,60 "
Asche	10,28 "

Die weiße Asche bestand aus Ca₃(PO₄)₂, herrührend von nicht mit ausgelesenen feinen Knochen, die das Mark überall durchsetzen.

Das ausgeschmolzene, filtrierte und dann im Wasserbade schnell getrocknete Fett gab bei der Verbrennung:

a) 0,3652 g Substanz, 1,0214 CO₂ und 0,3192 H₂O;

b) 0,4325 g " 1,2119 " " 0,4507 "

a) b)

C 76,27 Proz., 76,41 Proz.,

H 11,62 " 11,57 "

¹ Es kam die von R. Benedikt, Analyse der Fette, Berlin 1886, p. 68, angegebene Methode in Anwendung.

² Diese Untersuchung hat insofern nur bedingten Wert, als dem Zellgewebe noch die Wandungen der Blutgefäße beigemischt sind.

Wie leicht freie Fettsäuren Sauerstoff aufnehmen, hat bereits Gottlieb im Jahre 1846 bei der Untersuchung der Ölsäure gezeigt.¹ Dasselbe geschieht bekanntlich beim sogenannten Ranzigwerden der Glyceride. Ein völlig neutral reagierendes Rindermark, und zwar dasjenige, welches vorher analysiert worden war, hatte etwa 14 Tage im offenen Gefäß gestanden, wurde darauf etwa 36 Stunden hindurch bei 110° im Luftbade erwärmt. Die frühere gelblich-weiße Farbe war jetzt in eine rein weiße übergegangen, das Fett mit Alkohol behandelt reagierte schwach sauer und zwei unter sich übereinstimmende Verbrennungen ergaben eine wesentliche Zunahme an Sauerstoff und Abnahme des Kohlenstoffes:

a)	0,4061 g	Substanz,	0,4106 H ₂ O	und	1,0983 CO ₂ ;
b)	0,3196 g	"	0,3295 "	"	0,8642 "
			a)	b)	
C			73,76 Proz.,	73,74 Proz..	
H			11,23 "	11,45 "	

Fettsäuren des Rindermarkes.

Flüchtige Säuren. 50 g ausgeschmolzenes und mit Hilfe eines Warmwassertrichters filtriertes Mark von altem Rind wurden mit Natronlauge verseift, die Seife in Wasser gelöst und mit überschüssiger, stark verdünnter Schwefelsäure und Natriumsulfat im Siedekolben der Destillation unterworfen. In den Kolben giebt man erbsengroße Bimssteinstücke, um das lästige Stofsen zu umgehen. Das Destillat reagierte schwach sauer, auf der Oberfläche sammelte sich eine geringe Menge einer salbenartigen Masse an; bei einem dieser Destillate wurde ein schwacher Geruch nach Buttersäure wahrgenommen. Zur Neutralisation der überdestillierten Säure (Indikator Phenolphthalein) waren 0,03916 NaOH erforderlich; dagegen genügten in einem anderen aus 50 g Medulla von jungem Rind erhaltenen Destillat schon 0,0295 NaOH zur Sättigung der freien Säuren. Letztere wurden nicht näher untersucht.

Ölsäure. 500 g gewaschenes, ausgeschmolzenes und filtriertes Rindermark wurden mit 320 g Natronlauge (spez. Gewicht 1,325) und 150 g Alkohol (0,805) im Wasserbade verseift, die Seife zur Entfernung des Alkohols eingedampft und nach dem Pulvern ausgetrocknet, dann in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure die Fettsäuren abgeschieden, die dann nach dem Waschen mit heißem Wasser in etwa

¹ Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 57, p. 51.

400 g Alkohol gelöst und zur Krystallisation beiseite gestellt wurden. Die auskrystallisierten festen Fettsäuren wurden scharf abgepresst und aus je 120 g Alkohol noch zweimal umkrystallisiert, um die Ölsäure vollständig davon zu trennen. Der Pressrückstand wog feucht 144 g, Schmelzpunkt $57,5^{\circ}$. Um die Resultate durch Übereinstimmung zu sichern, habe ich die Versuche mit je 300 g und 420 g Rindermark, Schmelzpunkt 42 bis 46° , wiederholt.

Die alkoholische Lösung der Fettsäuren wurde nun auf Ölsäure, der Pressrückstand auf feste Fettsäuren weiter verarbeitet. — Die alkoholische Lösung der Säuren verseifte ich mit Natronlauge, Alkohol wurde durch Verdampfen verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Seife mit einer äquivalenten Menge Bleiacetat zerlegt. Nicht Ammoniak, sondern Natronlauge ist zum Verseifen genommen, weil ich erfahren hatte, daß dadurch die Bildung der Bleiseife besser vor sich ging als mit Ammoniakseife. Ebenso belehrten mich mehrere mißlungene Versuche, daß die Trennung des Bleioleats von den übrigen Bleisalzen durch Äther weder im Mohr'schen, noch im Soxhlet'schen Apparat gelingt, weil hierbei eine Menge Bleisalz der festen Fettsäuren theils gelöst, theils mechanisch mit fortgerissen wird. Nachdem die Pflastermasse gewaschen und getrocknet war, geschah die Lösung des Bleioleats durch Äther einfach in einer verschlossenen Flasche bei 10° . Das nicht in Äther lösliche Bleisalz wurde noch zweimal mit Äther ausgezogen, mit stark verdünnter Salzsäure (1 Teil 25proz. Säure in 50 bis 60 Wasser) zersetzt und die abgeschiedenen festen Fettsäuren mit den vorher durch Krystallisation erhaltenen vereinigt. Auch die Ölsäure wurde nach dem Verdunsten des Äthers durch Kochen mit verdünnter Salzsäure aus dem Bleioleat erhalten. War das Markfett vor dem Ausschmelzen mit Wasser vollständig ausgeknetet worden, so fiel die gewonnene Ölsäure weit heller in Farbe aus, wie wenn dies nicht geschehen war. Im ersteren Falle war sie gelb, im anderen braun, mußte dann in ätherischer Lösung mit Blutkohle entfärbt werden.

Für die folgende Untersuchung wurde die so erhaltene Ölsäure theils im Luftbade, theils über Schwefelsäure getrocknet. Das hin und wieder empfohlene Trocknen über Chlorcalcium ist verwerflich, weil, wie ich mich überzeugen mußte, dies Salz teilweise zersetzt wird, wobei Calciumoleat entsteht und Bindung von Chlor erfolgt.¹

¹ Beim Veraschen der Säure blieb CaO zurück, durch Glühen mit CaO u. s. w. wurde Chlor nachgewiesen.

F. Krafft und H. Noerdlinger haben die Destillation der Ölsäure bei vermindertem Druck erfolgreich durchgeführt.¹ Dieser Versuch wurde mit einem Teil der erhaltenen Säure angestellt und gefunden, daß dieselbe unzersetzt übergeht:

unter 10 mm Druck bei	223°,
„ 15 „ „ „	232°,
„ 30 „ „ „	249°,
„ 50 „ „ „	264°.

Resultate, die mit den von Krafft und Nördlinger erhaltenen fast genau übereinstimmen. Zu Anfang der Destillation, die auch unter Verwendung von Bimssteinstücken ruhig verlief, gingen einige Tropfen einer stark sauer reagierenden, etwas dunkel gefärbten Flüssigkeit über, erst danach destillierte Ölsäure farblos. Der geringe Rückstand war dickflüssig, braun gefärbt, ohne Abscheidung von Kohle.

Obgleich alle Bedingungen zur Reindarstellung der Ölsäure erfüllt zu sein schienen, so zeigte sowohl die destillierte wie die nicht destillierte Säure bei der weiteren Untersuchung doch ein von reiner Säure etwas abweichendes Verhalten.

Reine Ölsäure erstarrt bei $+4^{\circ}$, die aus Rindermark dargestellte erst bei -2 bis 3° ; mit salpetriger Säure behandelt wurde zwar Elaidinsäure erhalten, die aber schon bei 38° schmolz. Bei der Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd wurde unter den Zersetzungsprodukten Essig- und Palmitinsäure erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 62° schmolz. Die Sättigungskapazität reiner Ölsäure ist gleich 14,16 Proz. NaOH, die der untersuchten Säure war 14,30 Proz. Eylerts erhielt beim Veraschen des Bleioleats 29,02 Proz. PbO (nach Rechnung sollen es 28,94 Proz. sein), mein Versuch ergab 29,79 Proz. PbO.

1,7060 g Silberoleat hinterließen nach dem Veraschen 0,4648 g
 $= 27,24$ Proz. Ag und 0,6285 Silberoleat aus destillierter Ölsäure
 0,1701 $= 27,06$ Proz. Ag (berechnet $= 27,57$ Proz. Ag).

Bei der Verbrennung

- a) nicht destillierter Ölsäure wurden aus 0,3226 g Substanz 0,3404 H_2O
 und 0,8911 CO_2 ,

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 1889, No. 6, p. 816, ebenso Balley, Dingl. polyt. Journ. Bd. 179, p. 468.

b) destillierter Säure aus 0,3809 g Substanz 0,4063 H₂O und 1,0495 CO₂ erhalten. Mithin:

	a.	b.	Berechnet:
C	75,33	75,14	76,59 Proz.
H	11,72	11,86	12,05 „

Bei der Verbrennung eines aus destillierter Ölsäure dargestellten Silbersalzes ergab 0,5372 g Substanz 0,1469 Ag, 0,4108 H₂O und 1,0959 CO₂.

	Gefunden:	Berechnet:
C	55,56	55,67 Proz.
H	8,49	8,50 „
Ag	27,34	27,57 „

Zeigen die bisher gewonnenen Resultate keine oder geringe Abweichungen von denen, die man nach Rechnung aus reiner Ölsäure erhalten sollte, so stellt sich die Ermittlung der Jodzahl weniger gut zutreffend. Reine Ölsäure soll berechnet 90,07 Proz. Jod beim Behandeln mit v. Hübl'scher Lösung aufnehmen. Von der aus Rindermark erhaltenen Säure wurde aufgenommen von:

I.	0,4519 g Ölsäure	0,35645 Jod	= 78,87 Proz. Jod		
II.	0,3170 g „	0,26082 „	= 82,27 „	„	
III.	0,2913 g „	0,2248 „	= 77,17 „	„	
IV.	0,3136 g „	0,2490 „	= 79,42 „	„	¹

Teilweise, wenn auch nicht ganz, beruhen diese Abweichungen auf einer Mehr- oder Minderaufnahme von Sauerstoff. Denn es hatte z. B. eine Ölsäure, die ursprünglich 86,84 Proz. Jod aufgenommen, nach zweijährigem Aufbewahren nur noch die Jodzahl 75,8.

Gottlieb² giebt an, daß die gewöhnliche Ölsäure aus ihrem Barytsalz rein zu erhalten sei. 30 g destillierte Ölsäure wurden mit 25 g 10proz. Ammoniak verseift, die verdünnte Lösung nach dem Erwärmen durch eine Lösung von 15 g Baryumchlorid gefällt, der Niederschlag heiß gewaschen, abgepresst und mit der sechs- bis achtfachen Menge Alkohol (0,817) am Rückflusskühler acht Stunden hindurch ausgezogen. Dann wurde die alkoholische Lösung heiß abgegossen und etwa 20 Stunden zur Ausscheidung des gelösten Baryumoleats beiseite gestellt. Letzteres wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Der in dem Kolben ungelöst gebliebene Rückstand des Baryumoleats wurde mit dem Filtrat und Waschalkohol von neuem in derselben Weise ausgekocht,

¹ IV. war destillierte Ölsäure.

² Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 57, p. 33.

bis schliesslich nach dem sechzehnten Auszuge nur noch ein geringer, braungelber, spröder Rückstand blieb, der sich nur minimal in heissem Alkohol löste. Die ersten Krystallisationen waren weiss, pulverförmig, die letzten gelblich gefärbt, beim Drücken zwischen den Fingern schmierig. Die nach ihren äusseren Eigenschaften verschiedenen Baryumoleate wurden getrennt mit Weinsäure (Gottlieb) zersetzt. Die Ölsäure der ersten Krystallisationen nahm 71,7 Proz., dagegen die des im Kolben gebliebenen Rückstandes 89,4 Proz. Jod auf.

Diese Erscheinungen bedürfen noch der Aufklärung durch eingehendere Untersuchung.

Feste Fettsäuren waren in dem (p. 285) erhaltenen Prefsrückstand (Schmelzpunkt 57,5°), ebenso in dem in Äther unlöslichen Bleisalz enthalten. Um den letzten Rest Ölsäure aus diesem zu entfernen, wurde die aus dem Bleisalze abgeschiedene Säure nochmals aus wenig Alkohol umkrystallisiert und dann mit dem Prefsrückstande vereinigt.

Zur Trennung der festen Fettsäuren bedient man sich bekanntlich der Heintz'schen, später etwas veränderten Methode. Die Säuren werden so oft aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt ein ständiger bleibt. Aus den Mutterlaugen wird durch fraktionierte Fällung mit $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$ Magnesiumacetat von dem Gewicht der gelösten Fettsäuren, schliesslich mit Baryumchlorid die Trennung weiter versucht. Es sollen die Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt zuerst, die mit niederem zuletzt fallen. So einfach die Methode erscheint, so erfordert sie, wie im vorliegenden Falle bei der Trennung der Palmitin- und Stearinsäure, einen Aufwand von Zeit, Geduld und Sorgfalt, wie selten eine andere Operation. Trennung der Fettsäuren durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck führte zu keinem befriedigenden Resultat.

Bei der Untersuchung der drei Markproben (siehe oben) wurden je 11 bis 16 Fällungen (Schmelzpunkt der Säuren 52,5 bis 63°) aus den Mutterlaugen erhalten. Damit die Niederschläge möglichst gleichmäfsig nach Menge und Acidität ausfallen, thut man gut, die Menge Essigsäure, welche durch eine Fällung frei geworden ist, vorher ein für allemal festzustellen und vor der nachfolgenden Fällung durch eine äquivalente Menge Ammoniak abzustumpfen. Lackmuspapier führt hier nicht zu dem erwünschten Ziele. Ob ein fettsaures Salz beim Kochen mit verdünnter Säure vollständig zersetzt sei, erkennt man am besten beim Veraschen der gewaschenen Säure auf einem blanken Platindeckel; die geringste Menge eines feuerfesten Körpers wird im Rückstande bemerkbar, ebenso

wie bekanntlich die geringste Menge unzersetzter Seife den Schmelzpunkt der Fettsäure verändert. Daß im Verlaufe der Untersuchung die Fettsäuren zur Zersetzung etwa gebildeter Äthylester schliesslich nochmals mit Ätzlauge verseift, die Schmelzpunkte der aus den Seifen abgeschiedenen Säuren mit den vorherigen Schmelzpunkten verglichen wurden, darf ich nur andeuten.

Bei der fraktionierten Fällung erhält man öfter Niederschläge, deren Säuren nur unwesentliche Abweichungen in ihren Schmelzpunkten zeigen. Solche Säureportionen habe ich dann vereinzigt und Trennung durch Umkrystallisieren versucht. Bekanntlich tritt hierbei, wie auch im vorliegenden Falle, manchmal die Erscheinung ein, daß bei einer fortschreitenden Krystallisation der Schmelzpunkt sinkt, öfter erhält man auch drei bis vier Krystallisationen hintereinander, bei denen der Schmelzpunkt ein ständiger bleibt. So z. B. geschah dies letztere bei einem Gemisch von 30 Proz. Stearin- und 70 Proz. Palmitinsäure, Schmelzpunkt 54 bis 55°, so daß man zeitweise glauben konnte, es läge Myristinsäure vor. Aber durch die folgende Verbrennung und Untersuchung der in den letzten Mutterlaugen gebliebenen Säure auf ihren Schmelzpunkt hellte sich der Irrtum auf; die auskrystallisierte Säure schmolz bei 55,5°, die in Lösung gebliebene bei 59 bis 59,5°, von Myristinsäure konnte daher nicht weiter die Rede sein.

Aus dem Gemisch der festen Fettsäuren ließen sich auf die angegebene Weise nur zwei Säuren isolieren, von denen die eine bei 62°, die andere bei 69,4° schmolz, welche in ihrem übrigen Verhalten alle Eigenschaften der Palmitinsäure und der Stearinsäure zeigten. Eine Fettsäure vom Schmelzpunkt 72,5° (Medullinsäure) habe ich nicht finden können.

0,3105 g der bei 62° schmelzenden Säure gaben bei der Verbrennung 0,3473 H₂O und 0,8531 CO₂. Mithin

	gefunden:	berechnet für Palmitinsäure:
C	74,93 Proz.	75,00 Proz.
H	12,39 „	12,50 „

0,3568 g Silbersalz dieser Säure hinterließ nach dem Veraschen 0,1057 = 29,62 Proz. Ag und 0,4256 g Silbersalz einer anderen Markprobe 0,1261 = 29,60 Proz. Ag (nach Rechnung sollen es für Silberpalmitat 29,75 Proz. Ag sein).

1,3918 g der bei 69,4° schmelzenden Säure erforderten 0,1912 NaOH = 13,72, nach Rechnung verlangt Stearinsäure 14,08 Proz.

Das aus dieser Säure dargestellte Silbersalz gab beim Veraschen:

	Gefunden:	Berechnet:
a) 0,4479 g	0,1234 = 27,55 Proz. Ag	27,43 Proz. Ag
b) 0,3339 „	0,0918 = 27,49 „ „	

Beim Verbrennen der Säure aus drei verschiedenen in Arbeit genommenen Markproben wurden erhalten:

a) 0,3103 g Substanz	0,3570 H ₂ O	und 0,8624 CO ₂
b) 0,3249 „ „	0,3794 „ „	0,9018 „ „
c) 0,4021 „ „	0,4636 „ „	1,1163 „ ¹

	Gefunden im Durchschnitt:	Berechnet:
C	75,72 Proz.	76,05 Proz.
H	12,84 „	12,67 „

Schmelzpunkt, Sättigungskapazität, Silbersalz und Verbrennung zeigen, daß die erhaltene Säure Stearinsäure ist, die Eylerts für Medullinsäure gehalten haben wird. Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir nicht, eine Säure von höherem Kohlenstoffgehalt und dem Schmelzpunkt 72,5° im Rindermark aufzufinden.²

Aber nicht nur vom praktischen, sondern auch vom theoretischen Standpunkte läßt sich die Existenz der Eylerts'schen Medullinsäure anzweifeln.

Alle bisher bekannten Fettsäuren der Ameisensäurereihe enthalten mit Ausnahme der Cerotinsäure gradzahlige Kohlenstoffatome, Medullinsäure = C₂₁H₄₂O₂ nicht. Nach ihrem Kohlenstoffgehalt müßte die Medullinsäure in der Reihe zwischen Arachin- und Behensäure stehen. Da ferner bei allen Gliedern mit dem Kohlenstoffgehalt der Schmelzpunkt steigt, so müßte die Medullinsäure (Schmelzpunkt 72,5°), da sie niedriger als Arachinsäure (75°) schmilzt, eine zweite Ausnahmestellung behaupten. Eylerts' Angaben über Medullinsäure stehen mithin mit dem homologen Aufbau der festen Fettsäuren und ihren Schmelzpunkten im Widerspruch. Die exakte Untersuchung konnte hier nur entscheiden. Nach dieser bestehen aber die Fettsäuren des Rindermarks ungefähr aus 40 Proz. Ölsäure, 35 Proz. Stearin- und 25 Proz. Palmitinsäure; im Mark von jungen Rindern steigt der Ölsäuregehalt bis 60 Proz. Eylerts' Medullinsäure ist also nicht vorhanden, flüchtige Fettsäuren nur in geringer Menge.

¹ Stearinsäure c) ist aus Mark von 2¹/₂jährigem Rind dargestellt.

² Wie leicht es ist, in Gemischen Stearinsäure zu übersehen oder mit anderen Fettsäuren zu verwechseln, zeigt Heintz, Journ. f. pr. Chemie, Bd. 66, p. 19 und 27.